



TECHNISCHE UNIVERSITÄT
BERGAKADEMIE FREIBERG

Die Ressourcenuniversität. Seit 1765.



HOCHSCHULE
KOBLENZ

UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES

■ **WesterWaldCampus**

Beitrag zur Identifizierung rheologischer Wechselwirkungen von Kaolinen in wässrigen Systemen

Von der Fakultät für Maschinenbau, Verfahrens- und Energietechnik
der Technischen Universität Bergakademie Freiberg

genehmigte

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor Ingenieur
(Dr.-Ing.)

vorgelegt von **M.Eng. Pascal Seffern**

geboren am 24. Februar 1988 in Linz am Rhein

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. habil. Christos G. Aneziris, Freiberg
Prof. Dr.-Ing. Gernot Klein, Koblenz

Tag der Verleihung: Freiberg, den 19. Dezember 2017

Versicherung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Die Hilfe eines Promotionsberaters habe ich nicht in Anspruch genommen. Weitere Personen haben von mir keine geldwerten Leistungen für Arbeiten erhalten, die nicht als solche kenntlich gemacht worden sind. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

19. Dezember 2017

M.Eng. Pascal Seffern

Danksagung

An dieser Stelle danke ich all denen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Besonders möchte ich Herrn Prof. Dr. Gernot Klein für die hervorragende Betreuung in den letzten vier Jahren danken. Ich fühlte mich in jeder Hinsicht außerordentlich gut unterstützt. Darüber hinaus möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Christos G. Aneziris für die großzügige Bereitschaft zur Initialisierung der kooperativen Promotion und der Hilfestellung bei meinen zahlreichen Fragen bedanken.

Danke an alle Kollegen der Hochschule Koblenz, die meine Verrücktheiten und jeden Spaß mitmachten, nivellierten und auch zu erwidern wussten. Ich hatte eine wundervolle Zeit mit euch!

Neben dem kollegialen und beruflichen Beistand möchte ich mich auch bei meinem privaten Umfeld, besonders bei meiner Familie, für die Hilfe bedanken. Im speziellen meinen Eltern und meiner Frau bin ich für die Unterstützungen im Alltag und den Rückhalt dankbar. Aufgrund eures Einsatzes konnte ich mich auf das Verfassen dieser Arbeit konzentrieren.

-Vielen Dank für die tollen Jahre und all die Unterstützung!-

Kurzfassung

In der vorliegenden Arbeit wird das Fließverhalten von konzentrierten Kaolinsuspensionen untersucht und neuartige rheologische Mess-, Analyse- und Bewertungsverfahren zur Charakterisierung der Belastungs- und Zeitabhängigkeit für Industrie- und Forschungsanwendungen vorgestellt. Hierzu wurden zehn Kaoline mit divergierenden Eigenschaftsprofilen untersucht.

Zunächst werden neuartige Mess- und Analyseverfahren vorgestellt und die Eigenschaften der Rohstoffe mit den ermittelten Fließcharakteristika korreliert. Die Ergebnisse beschreiben den strukturellen Auf- und Abbau (zeit- und belastungsabhängig) von konzentrierten Kaolinsuspensionen mit und ohne Dispergierhilfsmiteinsatz und darüber hinaus die Ermittlung der optimalen Dispergierhilfsmittelkonzentration durch Entwicklung einer neuartigen Analyse und Verknüpfung von Parametern an eine Bedingungs-matrix.

Die Erkenntnisse tragen zum besseren Verständnis des Fließverhaltens konzentrierter Kaolinsuspensionen bei. Aufgrund der entwickelten Messvorschriften und der darin elementar verankerten Elimination von Störgrößen auf die Ermittlung des Fließverhaltens konnten die Phasen des strukturellen Auf- und Abbaus unter Belastung (unter Ausschluss von temporalen Struktureffekten und umgekehrt) analysiert werden. Es wurde festgestellt, dass die Konstruktion von Partikelnetzwerken weniger Energie benötigt, als deren Destruktion und das Auftreten des Schubspannungshügels auf den Zusammenbruch des Partikelnetzwerkes und nicht, wie allgemein beschrieben auf zu geringe Messzeiten zurück zu führen ist. Darüber hinaus wird der produzierenden Industrie, durch Abwandlung und Kombination zweier Messvorschriften ein Werkzeug zur Versatzentwicklung und Qualitätskontrolle, auch ohne die Notwendigkeit des Erwerbs von hochpräzisen Forschungsrheometern bereitgestellt.

Abstract

The present dissertation investigates the flow behavior of concentrated Kaolin slurries and furthermore novel rheological measurement-, analysis-, and assessment procedures for characterizing static and dynamic flow behavior in industrial and research applications. Ten different Kaolins with divergent property profiles were investigated in detail.

At first, novel measurement and analysis procedures are presented and the raw material inherent properties are correlated with the resulting flow characteristics. The results describe the structural building and breakdown (in both static and dynamic states) of concentrated Kaolin slurry suspensions with and without deflocculant and also the determination of the point of optimal deflocculant concentration through the development of a novel analysis method and linking of the parameters to a condition matrix.

The results lead to a better understanding of the flow behavior of concentrated Kaolin slurries. Due to the use of a strict measurement protocol with a focus on the elimination of external disturbances on the determination of flow behavior, the phases of dynamic structure construction and destruction (with exclusion of temporal structure effects and vice versa) can be analyzed. It was identified that the construction of particle networks requires less energy than their destruction. Furthermore it could be demonstrated that the occurrence of a transient shear stress peak in kaolin slurries is the cause for the breakdown of an existing particle network and not, as conventionally reported, due to an insufficient measurement time. Moreover, through the combination and modification of two measurement protocols described here, manufacturing companies have a potentially useful tool for composition development and quality control without the necessity of purchasing a highly precise research rheometer.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	iv
1. Einleitung und Problembeschreibung	1
2. Stand des Wissen	3
2.1. Tone und Kaoline	4
2.1.1. Entstehung von Kaolinen	5
2.1.2. Kaolin als Rohstoff	6
2.1.3. Das Mineral Kaolinit	6
2.2. Beschreibung der Rheologie	8
2.2.1. Das Zwei-Platten-Modell	8
2.2.2. Fließverhalten und Modelle	9
2.2.3. Messgeräte und Systeme für die Messung rheologischer Eigen- schaften	16
2.2.4. Rheometrische Messmethoden	21
2.3. Elektrostatisch stabilisierte Dispersionen	25
2.4. Tonmineral-Wasser-Interaktionen	28
2.5. Fließverhalten von Kaolindispersionen	30
3. Rohstoffuntersuchungen	31
3.1. Reindichtebestimmung	31
3.2. Partikelgrößenanalyse	32
3.2.1. Sedimentation im Schwerfeld	33
3.2.2. Laserbeugungs-Partikelgrößenanalyse	34
3.3. Spezifische Oberfläche	35
3.4. Bestimmung der löslichen Salze	36
3.5. Kationenaustauschkapazität	37
3.6. Röntgenfluoreszenzanalyse	37
3.7. Röntgenbeugungsanalyse	38
4. Experimentelle Methodik	40
4.1. Normative Mineralphasenanalyse	40

4.2. Berechnung der Partikelgrößenverteilung	42
4.2.1. Auswertung nach Dinger und Funk	42
4.2.2. Das RRSB-Modell	45
4.3. Herstellung der Dispersionen	46
4.4. Rheologische Untersuchungen	47
4.4.1. Das Malvern Kinexus pro+	47
4.4.2. Messmethode zur Bestimmung der Zeitabhängigkeit	48
4.4.3. Messmethode zur Bestimmung der Belastungsabhängigkeit	49
4.5. Auswertung des Sprungversuches	51
4.6. Auswertung der Scherratenrampe	56
5. Wiederholbarkeit der entwickelten Messregime	57
6. Anpassung der Messregime an industrielle Bedingungen	61
6.1. Rohrströmung einer Potenzflüssigkeit	62
6.2. Nachweis der Messsystemfähigkeit	64
7. Versuchsreihenentwicklung	69
7.1. Untersuchung des Feststoffanteileinflusses	69
7.2. Untersuchung des Einflusses des Verflüssigeranteils	70
8. Ergebnisse und Diskussion	73
8.1. Einfluss der Rohstoffparameter auf das Fließverhalten	73
8.1.1. Einfluss der Partikelgrößenverteilung	73
8.1.2. Einfluss der PGV-Modellparameter	80
8.1.3. Einfluss der spezifischen Oberfläche auf das Fließverhalten	82
8.1.4. Einfluss der Rohstoffmineralogie auf das Fließverhalten	83
8.2. Untersuchung des Dispergierhilfsmiteileinflusses	89
8.3. Untersuchung des Feststoffanteileinflusses	101
9. Modellierung der belastungsabhängigen Fließeigenschaften	103
10. Zusammenfassung und Ausblick	111
Literaturverzeichnis	a
Anhang	A 1
Anhang A. Dispergierhilfsmittelreihen der Rohstoffe	A 2
Anhang B. Messsystemanalyse Typ 1	A 54

Anhang C. Rohstoffeigenschaften

A 63

Abkürzungsverzeichnis

LAV	Lehmann-Auslauf-Viskosimeter
REM	Rasterelektronenmikroskop
MS	Messsystem
LBPA	Laserbeugungs-Partikelgrößenanalyse
PGV	Partikelgrößenverteilung
KAK	Kationenaustauschkapazität
TETA	Triethylentetramin
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
XRPD	Röntgen-Pulverdiffraktometrie
PCI	Particle Crowding Index
DHM	Dispergierhilfsmittel
IPS	Inter Particle Spacing
SF	Skalenfaktor
TM	Tonmineral
LVE-B	linear-viskoelastischen-Bereich
TI	Thixotropie-Index
SWI	struktureller-Wiederaufbau-Index
RRSB	Rosin,Rammler,Sperling und Bennett
SSA	spezifische Oberfläche
PGF	Partikelgrößenfraktion
NA	normative Analyse
PV	Porzellanversatz

1. Einleitung und Problembeschreibung

In der vorliegenden Arbeit wird das Fließverhalten von Kaolinen in wässrigen Systemen zur Identifizierung von kritischen Rohstoffparametern und zur Entwicklung von neuartigen Mess- und Auswertemethoden untersucht. Das rheologische Verhalten von Tonmineralen wird in der industriellen Praxis zumeist mittels Einpunktmessverfahren wie dem Lehmann-Auslauf-Viskosimeter (LAV) oder einem Torsionsviskosimeter (nach Gallenkamp) bestimmt. Diese Verfahren zur Messung von Viskositätsäquivalenten sind zwar schnell und mit geringem Aufwand durchzuführen, können allerdings nicht das für die Praxis relevante belastungsabhängige Fließverhalten keramischer Suspensionen abbilden. Darüber hinaus führt der Einfluss des Bedieners, der Temperatur und der unterschiedlichen Messprozeduren zu Fehlern, welche eine prüfmittelfähige Messung weitgehend ausschließen [Lin07]. Um aussagekräftige Daten zur Beschreibung des Fließverhaltens von Tonmineraldispersionen zu erhalten, kommen Rotations- und Oszillationsrheometer zum Einsatz. Allerdings sind in der keramischen Industrie -speziell in der silikatkeramischen Industrie- die Messprozeduren und Auswertevorschriften diskrepant. Durch die Differenzen in der Durchführung von Messungen, Herstellung von Dispersionen und der Vielzahl an rheologischen Modellen, mit Abweichungen der Kurvenanpassungsfunktion der gemessenen Daten zur Auswertung, werden Fehlinterpretationen des Fließverhaltens angestellt. Das Streben nach besserer Kenntnis bezüglich des Fließverhaltens von tonmineralhaltigen Dispersionen gewinnt aufgrund von gesteigerten Qualitätsansprüchen und Fertigungsgeschwindigkeiten immer mehr an Bedeutung. Zusätzlich unterstützt eine genauere Beschreibung des rheologischen Verhaltens in Abhängigkeit des Rohstoffes und dessen speziellen Eigenschaften bei der Anlagen- und Werkskonzeptionierung wie auch beim Ersatz von Rohstoffen. Da kolloidale Tonmineraldispersionen einige charakteristische Unterschiede zu anderen kolloidalen Dispersionen aufweisen und das Fließverhalten häufig als überraschend und unerwartet beschrieben wird [JL13], besteht der Bedarf an der Untersuchung von Einflussfaktoren, wie beispielsweise dem Austausch von Kalziumionen durch Natriumionen, des Feststoffanteiles in der Suspension, der Partikelgrößenverteilung und vielen weiteren spezifischen Eigenschaften auf das Fließverhalten mit Hilfe moderner Hochleistungs-

rheometer. In dieser Arbeit soll das zeitabhängige und zeitunabhängige Fließverhalten von konzentrierten Tonmineraldispersionen in Abhängigkeit der Rohstoffeigenschaften mittels moderner Mess- und neuartiger Auswertemethoden beschrieben und dargestellt werden. Aufgrund der Vielzahl von möglichen Rohstoffen wird diese Arbeit auf Kaoline unterschiedlicher Lagerstätten beschränkt.

Kaolinminerale¹ entstehen bevorzugt durch hydrothermale Lösung oder Verwitterung von feldspatführenden Gesteinen in tropischen und subtropischen Gebieten. Neben den Kaolinmineralen führen Kaoline meist auch Bestandteile des Muttergesteines, wie Quarz, Feldspat und Glimmer mit. Um geeignete Qualitäten des Kaolins zu erhalten, muss der Großteil der Begleitgesteine über naßmechanische Verfahren vom Rohkaolin abgetrennt werden. Kaoline werden überwiegend (zu mehr als 60 % [BL13a]) in der Papierindustrie in Form von Streichfarben zur Verbesserung der Opazität, der Helligkeit und dem Verschluss der Papieroberfläche eingesetzt. Etwa 20 % des geförderten Kaolins werden in der Keramik- und Feuerfestindustrie verwandt. Sie werden in der Keramik nach der Reinheit unterschiedlichen Produktgruppen zugeordnet. Hochreine Kaoline werden beispielsweise zur Herstellung von Porzellanerzeugnissen (Hartporzellan, Weichporzellanarten wie Knochenporzellan oder Vitreous China) wie Geschirr, Bidets, Waschtische und Toiletten eingesetzt. Kaoline niedriger Qualität kommen unter anderem als Füllmaterial für Ziegel, Fliesen und Ofenkacheln zum Einsatz. Kaolin wird in der keramischen Industrie meist zusammen mit Hartstoffen und Flußmitteln wie beispielsweise Quarz und Feldspat verarbeitet. Die Formgebung kann im Wesentlichen in drei Verfahren, die Preßverfahren, die bildsame Formgebung und die Gießverfahren, gegliedert werden. In jedem dieser Verfahren werden die Rohstoffe im gewissen Maße in Wasser dispergiert und weiteren Prozessen, wie der Granulierung, den Extrusionsverfahren, der Rollerformgebung, oder dem Schlicker- und Druckschlickerguss zugeführt. Aufgrund des vorhandenen Kontaktes des Rohstoffes zur wässrigen Umgebung und der unmittelbaren Abhängigkeit der Qualität des Produktes vom Fließverhalten des Schlickers erlangen rheologische Analysen der zu verarbeitenden Schlicker immer größere Bedeutung. Die strukturelle Konstellation in der Suspension wird im Wesentlichen durch die Tonmineralkomponente des Rohstoffes bestimmt [Fir76; BL88], daher werden in dieser Arbeit diverse Kaoline verschiedener Lagerstätten und Klassierungen ohne Zusatz von Feldspat und Quarz hinsichtlich des Struktur- und Fließverhaltens untersucht.

¹Kaolinit, Dickit, Nakrit und Halloysit

2. Stand des Wissen

Der Begriff Rheologie² wurde 1920 von Eugene Bingham, welcher das außergewöhnliche Fließverhalten von Polymeren untersuchte und 1929 die *Society of Rheology* gründete, geprägt. Das rheologische Verhalten, also das Deformations- und Fließverhalten von Festkörpern und Flüssigkeiten, wird von mehreren Faktoren beeinflusst. Als wesentliche sind die Art, die Höhe und die Dauer der Belastung sowie die Temperatur zu nennen. Weitere wichtige Parameter sind die Konzentration von Partikeln in der Suspension und der pH-Wert [Met10, S.21-22]. Darüber hinaus wird das spezielle Fließverhalten von Tonmineraldispersionen, das heißt Suspensionen, die als disperse Phase hauptsächlich Phyllosilicate enthalten, neben den oben genannten Einflussfaktoren auch durch die Kornform, die Partikelgrößenverteilung, die Salzkonzentration, die Kanten- und Flächenladung, die Mineralart und den Aggregationszustand beeinflusst [JL13, S.123]. Aufgrund der aus dieser Vielzahl von verschiedenen Einflussfaktoren resultierenden Komplexität dieser Suspensionen wird seit vielen Jahrzehnten an der Problematik der Beschreibung von Tonmineraldispersionen geforscht. Mit Erscheinen der ersten Viskosimeter und Rheometer und der stetig verbesserten Winkel- und Drehmomentauflösung gewinnt die Forschung in diesem Bereich zunehmend an Relevanz [Kle01a; TK09; Leg12]. Die Rheologie wird in vier Teilbereiche: *Makrorheologie*, *Mikrorheologie*, *Rheometrie* und *Angewandte Rheologie* untergliedert. Die Makrorheologie betrachtet rheologische Phänomene unabhängig von der Stoffstruktur. In der Mikrorheologie werden die in der Makrorheologie beschriebenen Phänomene durch Stoffeigenschaften erklärt. Die Rheometrie befasst sich mit der Anwendung und Entwicklung von rheologischen Messverfahren um notwendige Stoffparameter zu ermitteln. Rheologische Eigenschaften werden in der Angewandten Rheologie für die Verarbeitung von z.B. Suspensionen in technischen Anlagen einbezogen und haben somit direkten Einfluss auf Produktions- und Anlagenparameter [Gie94, S.3]. Im Fokus der vorliegenden Arbeit stehen die Bereiche der Makro- und Mikrorheologie sowie der Rheometrie. Folgende Arbeiten haben unter anderem im Bereich der makroskopischen und mikroskopischen Untersuchungen zum besseren Verständnis des rheologischen Verhaltens von Tonmineralsuspensionen beigetragen: G. KLEIN untersuchte den Einfluss von Verflüssigern und des Feststoffgehaltes von Kaolinsuspensionen. Die Messdaten wurden über

²Altgriechisch rhein $\rho\epsilon\iota\nu$ 'fließen' und logos $\lambda\omicron\gamma\omicron\varsigma$ 'Lehre'

den Fließexponenten und den Fluiditätsfaktor des *Ostwald-de-Waele*-Modells aus Gleichung (2.1) ausgewertet und mit den Auslaufzeiten des LAV verglichen [Kle01b].

$$\tau = k * \dot{\gamma}^n \quad (2.1)$$

Mit τ der Schubspannung; k dem Fluiditätsfaktor; $\dot{\gamma}$ der Scherrate und n dem Fließindex. Die Untersuchungen von KRAMER et al. zeigen eine Korrelation zwischen dem Methylenblau-Index und der optimalen Feststoffkonzentration in Kaolinsuspensionen. Zur Herstellung der Suspensionen wurden je 12 Kaoline aus den Regionen Süd-Devon und Dorset verwandt. Durch Erstellung einer Versuchsmatrix mit insgesamt 414 Datenpunkten konnten die Einzelrohstoffe hinsichtlich der Thixotropie, Viskosität und der Verflüssigerkonzentration beschrieben werden [TK09]. D.R. DINGER und J.E. FUNK entwickelten in ihren Arbeiten Zusammenhänge zwischen der Partikelgrößenanalyse, der Kornform und der spezifischen Oberfläche der Rohstoffe, um beispielsweise die Berechnung des Abstandes der Partikel in der Suspension zu ermöglichen oder die Korngrößenanalyse in den Feinstbereich zu extrapolieren. Darüber hinaus ergänzten sie die *Gates-Gaudin-Schuhmann*-Verteilung aus Gleichung 2.2 um den Parameter des kleinsten Partikels in einer Partikelgrößenverteilung zu Gleichung 2.3 [Din01; DF97].

$$\frac{CPFT}{100\%} = \left(\frac{D}{D_L} \right)^m \quad (2.2)$$

Mit $CPFT$ der Durchgangssumme; D dem Partikeldurchmesser; D_L dem größten Partikeldurchmesser und m dem Verteilungsmodul.

$$\frac{CPFT}{100\%} = \frac{D^m - D_s^m}{D_L^m - D_s^m} \quad (2.3)$$

Mit D_s dem kleinsten Partikeldurchmesser.

O. LATIEF untersuchte Sanitärtonsuspensionen der Stephan Schmidt Gruppe unter Zuhilfenahme moderner rheologischer Messverfahren und beschrieb in seinen Arbeiten die Schwierigkeit bei der Abbildung von prozessrelevanten Einflussfaktoren gängiger Einpunktmessverfahren sowie der V_{60} Brookfield-Viskosität, die das zeitabhängige Fließverhalten von Tonsuspensionen bei Spindeldrehzahlen von etwa 2 min^{-1} und somit nicht während der strukturellen Ruhe, erfasst [Lat08b; Lat08a].

2.1. Tone und Kaoline

In diesem Abschnitt und den folgenden Unterabschnitten wird Kaolin als Rohstoff von der Entstehung über die Gewinnung bis hin zum überwiegend eigenschaftsbestimmenden Bestandteil, dem Mineral Kaolinit, beschrieben. Es gibt zwar einheitliche Zuord-

nungen, die Tone und Kaoline klar trennen oder mit gleicher Bedeutung belegen, diese unterscheiden sich allerdings innerhalb der Wissenschaftsbereiche. So definiert die AIPEA³ und die CMS⁴ Ton als: "Natürlich auftretendes Material, welches vorwiegend aus feinkörnigen Mineralen besteht, generell plastisch bei geeigneten Wassergehalten reagiert und sich bei der Trocknung oder dem Brennvorgang erhärtet. Weiterhin enthält Ton üblicherweise Phyllosilicate. Es kann weitere Materialien, die plastisch reagieren und bei der Trocknung oder dem Brennvorgang erhärten, enthalten. Begleitende Phasen können nicht plastisch reagieren und keine Organik enthalten"⁵ [GM95]. In der Tonmineralogie werden üblicherweise alle klastischen Sedimente einer bestimmten Feinheit als Ton bezeichnet. Nach diesen Definitionen wird Kaolin den Tönen zugeordnet. Aus technologischer Perspektive wird zwischen primären- und sekundären Lagerstätten unterschieden. Nach dieser Definition werden Kaolin und Ton getrennt voneinander betrachtet [JL13, S.269]. In dieser Arbeit werden Kaoline nach der Definition der AIPEA und der CMS aufgrund ihrer Vielzahl an gemeinsamen Eigenschaften als Tone definiert.

2.1.1. Entstehung von Kaolinen

Kaoline sind Verwitterungsprodukte feldspatführender Gesteine und enthalten somit Reste von Feldspat, Glimmer oder Quarz. Die Entstehung von Kaolinlagerstätten wird in drei Gruppen untergliedert: Residualkaoline, Hydrothermalkaoline und sedimentäre Kaoline. Wobei die Residual- und Hydrothermalkaoline in primärer Lagerstätte entstehen, sedimentäre Kaoline hingegen durch kurzstreckige Umlagerung von Residualkaolinen auf sekundärer Lagerstätte. Residualkaoline entstehen durch die chemische Verwitterung saurer Magmatite. Diese SiO₂-reichen Muttergesteine werden aufgelöst, indem zunächst die großen Kationen (K⁺ und Na⁺) durch Angriff von Wasser umgeben, und dann aus den Gitterplätzen entfernt werden [SS06]. Meist wird eine Zonierung von Primärgestein über Dreischichtsilicate zum Kaolinit in der Lagerstätte vorgefunden, welche je nach Wasserdurchlässigkeit und Tiefe der Feldspäte eine wannenförmige Ausprägung mit Tiefen bis zu 50 m annimmt [JL13]. Hydrothermalkaoline entstehen aus der Interaktion von hydrothermalen Restlösungen von erstarrenden Gesteinsschmelzen bei Temperaturen von über 50 °C und umgebenden Gesteinen. Die Restlösung umgibt und durchströmt das Gestein und gewährleistet somit den Transport der Reaktanten für die Mineralneubildung. Zugleich wird die Lösung zum Abtransport der Reaktionsprodukte verwendet und steigt auf. Kaolin aus hydrothermalen Umlagerung ist je nach pH-Wert der Lösung und der Temperatur fehlgeordnet. So werden meist auch Nakrit, Dickit und Halloysit aus der Gruppe der Kaolin-Mineralen gebildet [BL13b, S.105]. Sedi-

³Association Internationale pour l'Etude des Argiles

⁴Clay Mineral Society

⁵Der zitierte Text wurde aus dem englischen übersetzt.

mentäre Kaoline sind kurzstreckig transportierte Residualkaoline welche sich aufgrund des Füllvorgangs von ehemaligen Bodensenken linsenförmig anreichern und relativ rein sein können. An den Lagerstätten werden die Kaoline weiter unterschieden. Enthalten sie Glimmer, Illit, Smectit, Anatas sowie Eisenminerale und Quarz, sind dies konventionelle Kaolinittone. Besonders eisen- und titanoxidarme Kaolinittone werden Ball Clays genannt. Unplastische Kaolinittone werden als Flint Clay bezeichnet. Der Verlust der Plastizität entsteht durch Mineralneubildung und Vernetzung der Tonteilchen miteinander [SS06; JL13].

2.1.2. Kaolin als Rohstoff

Um den Rohstoff Kaolin heutzutage in der keramischen Industrie optimal nutzen zu können, muss der nach Unterabschnitt 2.1.1 gebildete Kaolin nach dem Abbau weiteren Aufbereitungsschritten unterzogen werden. Der Gewinnungsprozess von Rohkaolin⁶ geschieht durch Hydromonitore oder mit dem Bagger im Tagebau. Der so erhaltene Rohkaolin wird im weiteren Schritt unter Zugabe von Wasser (und manchmal auch Soda) in Rührwerken oder Trommelmühlen aufgeschlossen und folgend dem Klassierprozess unterzogen. Die Klassierung wird vornehmlich zur Aufkonzentration des Kaolinit und damit einhergehend der Abtrennung von Quarz, Feldspat und Glimmer durchgeführt. Nach der Anreicherung von Kaolinit durch einen oder mehrere Hydrozyklonzyklus/en muss das zur Aufschließung und Klassierung zugeführte Wasser (etwa 95 Ma.-%) entfernt werden. Der Trocknungsprozess wird entweder durch Versprühen und Trocknen der Suspension, oder durch Flockung der (kolloidalen⁷) Partikel zu Makroflocken in Eindickern und durch Filtration realisiert [JL13].

2.1.3. Das Mineral Kaolinit

Kaolinit gehört zur Gruppe der Schichtsilicate (Phyllosilicate) und ist aus $[\text{SiO}_4]$ -Tetraedern und $[(\text{Al},\text{Mg})(\text{O},\text{OH})_6]$ -Oktaedern aufgebaut. Die Tetraeder bilden in der Ebene Sechseringe und die Spitzen der Tetraeder sind unidirektional ausgerichtet. Auf der Höhe der freien Sauerstoff-Atome der Spitzen der $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder und etwa zentrisch in der Ebene der Sechseringe befinden sich Hydroxid-Ionen die ein Dreieck mit der ungefähren Fläche von $[\text{AlO}_6]$ -Oktaedern aufspannen. Die oktaedrisch koordinierten Kationen können aus diesem Grund mit den Tetraederschichten verbunden werden [OM13, S.169]. Abbildung 2.1 stellt den strukturellen Schichtpaketaufbau einer Kaolinittschicht dar. Die kleinste Struktureinheit wird als Schichtpaket bezeichnet. Das einzelne Schichtpaket besteht aus der Tetraederschicht, der Oktaederschicht und dem

⁶Kaolin vor der weiteren Aufbereitung.

⁷Partikeldimension zwischen 0,1 und 1 μm

Schichtzwischenraum.

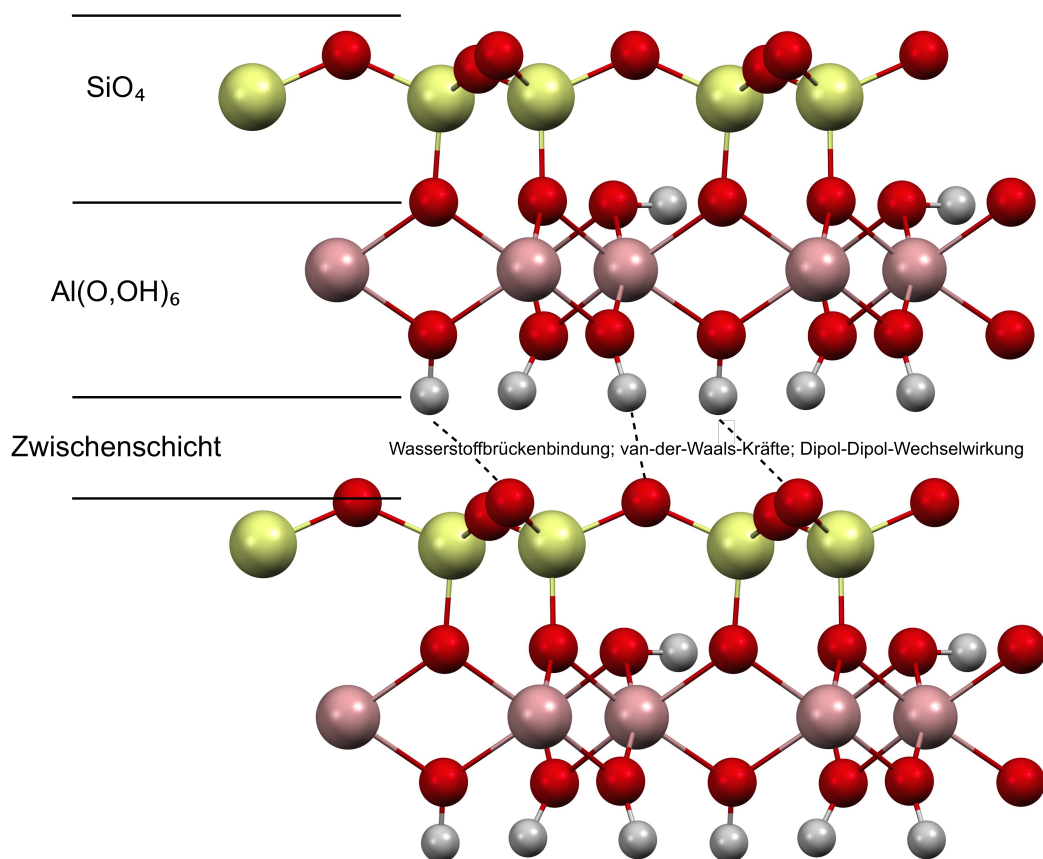


Abb. 2.1.: Aufbau der Kaolinitstruktur, bestehend aus [SiO₄]-Tetraedern und [Al(O,OH)₆]-Oktaedern.

Die Schichtpakete werden durch Wasserstoffbrückenbindungen, Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und van-der-Waals-Kräfte miteinander zu kleinsten Kristalleinheiten verbunden. Die Dicke in der kristallographischen c-Achse der Kaolinitkristalle beträgt im Mittel etwa 140 nm. Da ein Schichtpaket eine Dicke von 0,7 Å - 0,73 Å aufweist, enthält ein Kaolinitkristall etwa 200 Schichtpakete [HF04]. Die Kaolinitkristalle weisen einen pseudohexagonalen, blättchenförmigen Habitus mit einem Durchmesser von etwa 0,5 µm - 4 µm auf. Diese Kristalle wiederum bilden buch- oder geldrollenartig verbundene Aggregate aus. Diese werden Stapel oder auch "stacks" genannt. Abbildung 2.2 zeigt eine mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) des Typs JSM-6010Plus/La der Firma Jeol GmbH aufgenommene Aggregation mehrerer Kaolinitkristalle des in dieser Arbeit verwandten Kaolins K11.

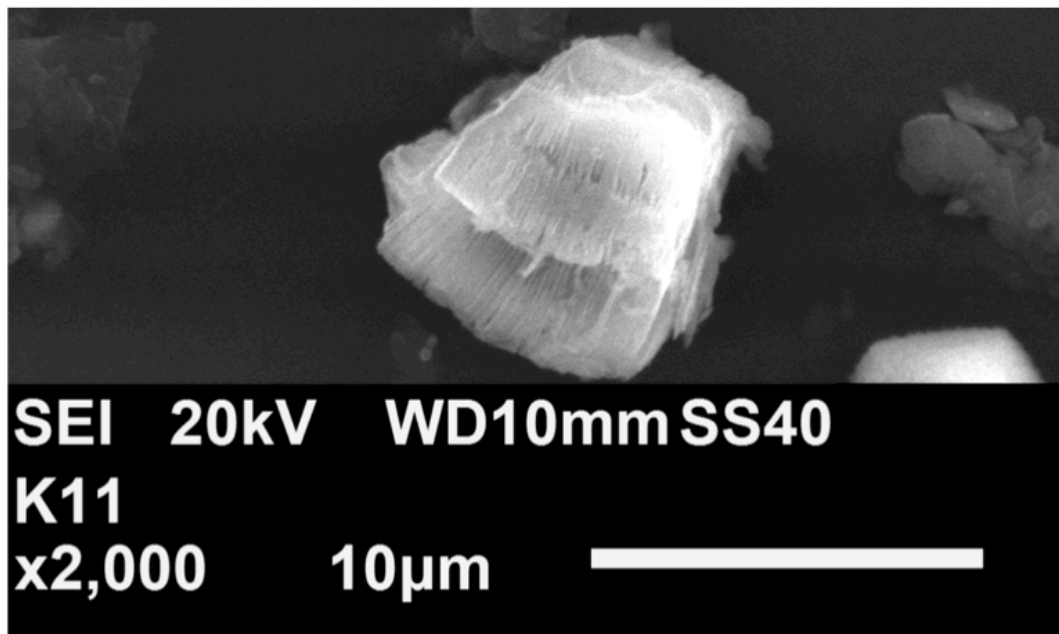


Abb. 2.2.: Geordnetes Kaolinitaggregat des Kaolins "K11" bei 2000-facher Vergrößerung aufgenommen mit einem REM.

2.2. Beschreibung der Rheologie

In der Rheologie, einem jungen Wissenschaftszweig der Physik, wird das Fließen von Flüssigkeiten und die Deformation von Festkörpern beschrieben. Das Verhalten kann belastungs- und zeitabhängig unterschiedlich stark ausgeprägt sein. Die folgenden Unterabschnitte beschreiben die Rheologie in den für diese Arbeit wesentlichen Grundzügen.

2.2.1. Das Zwei-Platten-Modell

Die rheologischen Parameter werden in dieser Arbeit über das Zwei-Platten-Modell beschrieben. Zwei parallel zueinander orientierte Platten, eine fixiert und eine beweglich, mit einem Abstand dy zueinander beinhalten eine dünne Fluidschicht⁸, welche fest mit den Platten verbunden ist. Wird die bewegliche Platte mit einer Kraft F beaufschlagt, so entsteht eine Schubspannung τ , welche die bewegliche Platte mit einer Geschwindigkeit v verschiebt. Durch die (vorausgesetzte) Adhäsion des Fluides an der Fläche A der Platten und der Viskosität⁹ η eines Fluides wird die Geschwindigkeit der Platte gedrosselt [CR08]. Das beschriebene Modell ist in Abbildung 2.3 dargestellt.

⁸Fluid: zusammenfassende Bezeichnung für Flüssigkeiten und Gase.

⁹Die Viskosität ist eine Maßzahl für die innere Reibung

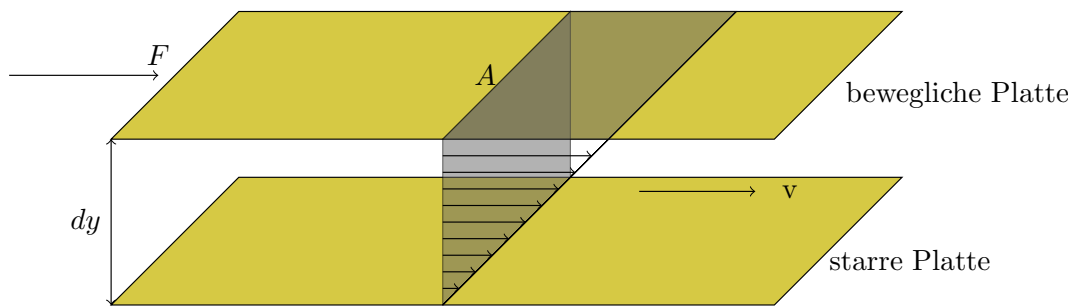


Abb. 2.3.: Darstellung des Zwei-Platten-Modelles zur Beschreibung der rheologischen Parameter.

Aus diesem Modell kann der grundlegende Zusammenhang rheologischer Parameter (Gleichung 2.4) hergeleitet werden:

$$\frac{F}{A} = \tau = \eta * \left(-\frac{dv}{dy} \right) = \eta * \dot{\gamma} \quad (2.4)$$

Mit $\dot{\gamma}$ der Scherrate in s^{-1} .

2.2.2. Fließverhalten und Modelle

Das Fließverhalten von Suspensionen ist meist nicht nur abhängig von der Belastung mit welcher die Suspension beaufschlagt wird. Häufig weisen nichtnewtonsche Suspensionen auch ein zeitabhängiges Verhalten auf. Dieses Phänomen wird durch eine räumliche Neuvernetzung von Partikeln oder Molekülen, dem Aufbrechen schwacher Bindungen, oder der Ausrichtung von asphärischen Partikeln hervorgerufen [Tad11]. Das zeitunabhängige Fließverhalten von Fluiden wird generell in zwei Gruppen unterschieden. Das *newtonsche Fließen* und das *nichtnewtonsche Fließen*. Die wesentliche Eigenschaft newtonscher Fluide ist der proportionale Zusammenhang von Scherrate und Schubspannung. Die Viskosität bleibt somit unter laminaren Bedingungen konstant und wird als Proportionalitätskonstante verstanden. Darüber hinaus weisen newtonsche Fluide keine Fließgrenze auf. Ist der Zusammenhang zwischen Schubspannung und Scherrate unproportional und/oder weist dieser eine Fließgrenze auf, wird das Verhalten dieser Fluide als nichtnewtonsch bezeichnet. Bei unterproportionaler Zunahme der Schubspannung mit der Scherrate verhält sich das Fluid strukturviskos. Bei überproportionaler Zunahme verhält es sich dilatant. Weiterhin gibt es Fluide, die eine sogenannte Fließgrenze τ_0 aufweisen. Fluide mit einer Fließgrenze verhalten sich unterhalb dieser Übergangsbelastung wie viskoelastische Festkörper, oberhalb wie viskoelastische Flüssigkeiten. Das einfachste Fluid dieser Gruppe ist das Bingham Fluid, welches nach Überschreiten der Fließgrenze newtonsches Verhalten aufweist. Die beschriebenen, belastungsabhängigen Fließverhalten der Fluide werden qualitativ in Abbildung 2.4 dargestellt. Reale Materie wird über die Darstellung als Schaltung modelliert. Hierzu werden die rheolo-

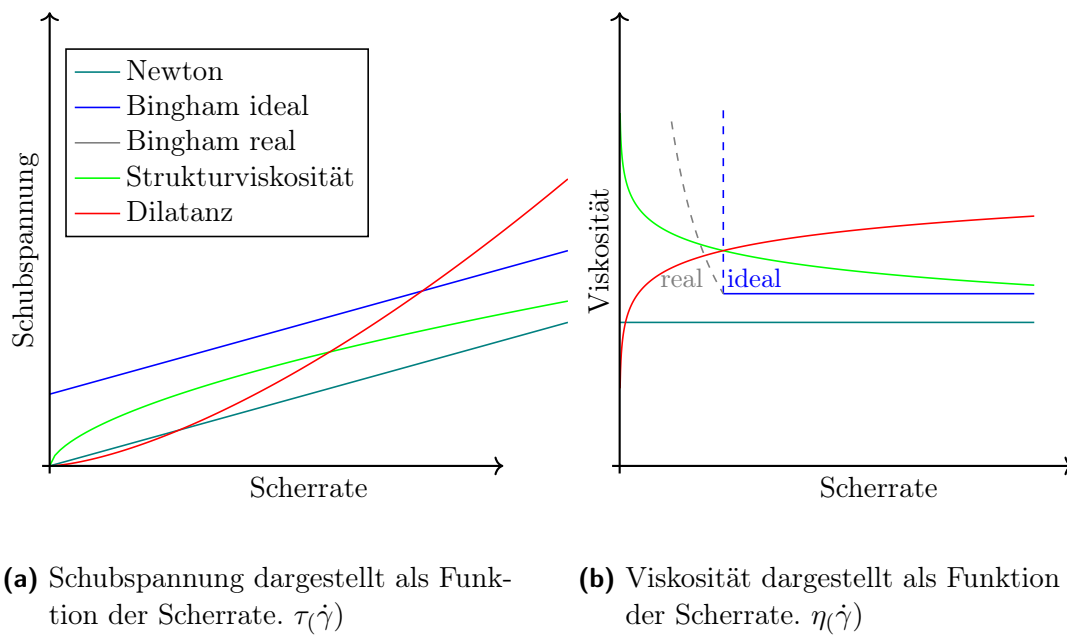


Abb. 2.4.: Verhalten unterschiedlicher Fluide in Abhängigkeit von der Scherrate zur a) Schubspannung und b) Viskosität.

gischen Grundkörper (ideale Modelle) parallel oder in Reihe geschaltet und verknüpft. Die Modellierung ist für die Vorhersage von Messwerten, aber auch zum übersichtlichen Vergleich von mehreren Messkurven miteinander notwendig. Die rheologischen Grundkörper repräsentieren die ideale Elastizität, ideale Viskosität und die ideale Plastizität. Ideale Elastizität wird durch eine Feder dargestellt. Die ideale Feder reagiert auf eine äußere Spannung σ mit einer unverzüglich einsetzenden elastischen Dehnung ε . Das Elastizitätsmodul¹⁰ E stellt den Anstieg der linearen Abhängigkeit dar und ist somit eine Konstante. Es gilt das HOOKEsche Gesetz aus Gleichung 2.5. Die elastische Deformation von Festkörpern ist ein vollkommen reversibler Vorgang. Somit ist bei Spannungsfreiheit der Ausgangszustand der Dehnung wiederhergestellt. Die ideale Elastizität wird in Abbildung 2.6 im Bezug auf das Spannungs-Dehnungs-Verhaltens dargestellt.

$$\sigma = E * \varepsilon \quad (2.5)$$

Ideale Viskosität wird mit einem Stoßdämpfer-Symbol dargestellt und Newton-Element genannt. Das Newton-Element reagiert auf anliegende Spannung mit einer zeitlich verzögerten Fließbewegung, d.h. dem sinnbildlichen Ausfahren des Dämpfers. Die Geschwindigkeit der Deformation ($\frac{d\gamma}{dt} = \dot{\gamma}$) ist proportional zur Spannung. Die Proportionalitätskonstante ist die Viskosität. Wird die Spannung auf Null reduziert, bleibt die Deformation bestehen, sodass irreversibles Deformationsverhalten der idealen Flüssig-

¹⁰Je nach Belastungsrichtung auch: Kompressionsmodul oder Schubmodul (bei Scherung).

keit vorliegt. Es gilt der formale Zusammenhang nach NEWTON aus Gleichung 2.6. Das Deformations- und Spannungsverhalten des NEWTON-Elementes ist in Abbildung 2.5 dargestellt.

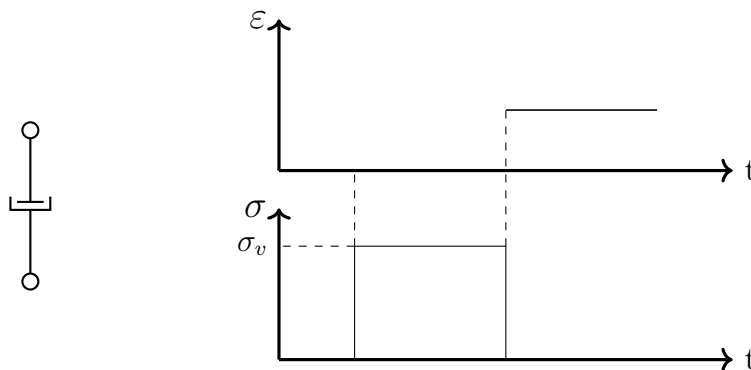
$$\sigma = \eta * \dot{\gamma}_{elastisch} \quad (2.6)$$

Bei konstanter Spannung gilt für die Dehnung:

$$\sigma * \frac{t}{\eta} = \gamma_{viskos} \quad (2.7)$$

Ideale Plastizität wird durch einen Reibkörper dargestellt und als SAINT-VENANT-Element bezeichnet. Das SAINT-VENANT-Element verhält sich unterhalb einer Grenzspannung(σ_0) wie ein starrer Körper und weist keine Deformation auf. Oberhalb der Grenzspannung kommt es zum plastischen Fließen (siehe Abbildung 2.7). Es gilt somit folgende Bedingung:

$$\varepsilon_{plast} = \begin{cases} 0 & \text{wenn } \sigma < \sigma_0 \\ \varepsilon(t) & \text{wenn } \sigma \geq \sigma_0 \end{cases} \quad (2.8)$$



(a) Das NEWTON-Element in der schematischen Darstellung als Dämpfer. (b) Spannungs- und Dehnungsverlauf des NEWTON-Elementes über die Zeit.

Abb. 2.5.: Das NEWTON-Element wird durch den Dämpfer dargestellt und modelliert die ideale Viskosität. Solange Spannung anliegt reagiert der Dämpfer mit einer Wegänderung (Fließbewegung). Bei Entlastung bleibt der Dämpfer ausgefahren und somit die Deformation konstant.

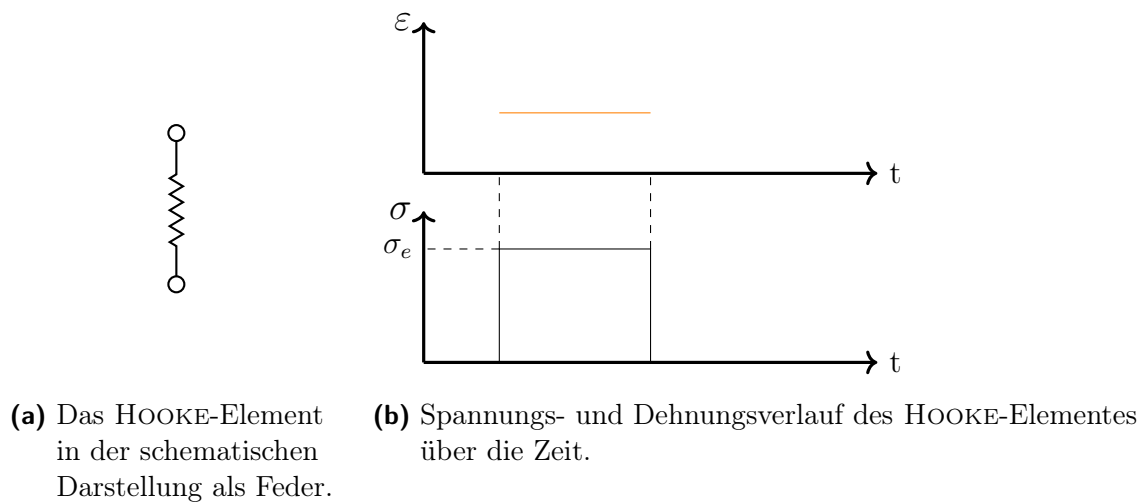


Abb. 2.6.: Das HOOKE-Element wird schematisch als Feder dargestellt. Es modelliert die ideale Elastizität. Bei Anlegen einer Spannung wird die Feder unverzüglich gedehnt. Mit Abnehmen der Spannung nimmt auch die Dehnung spontan und reversibel ab.

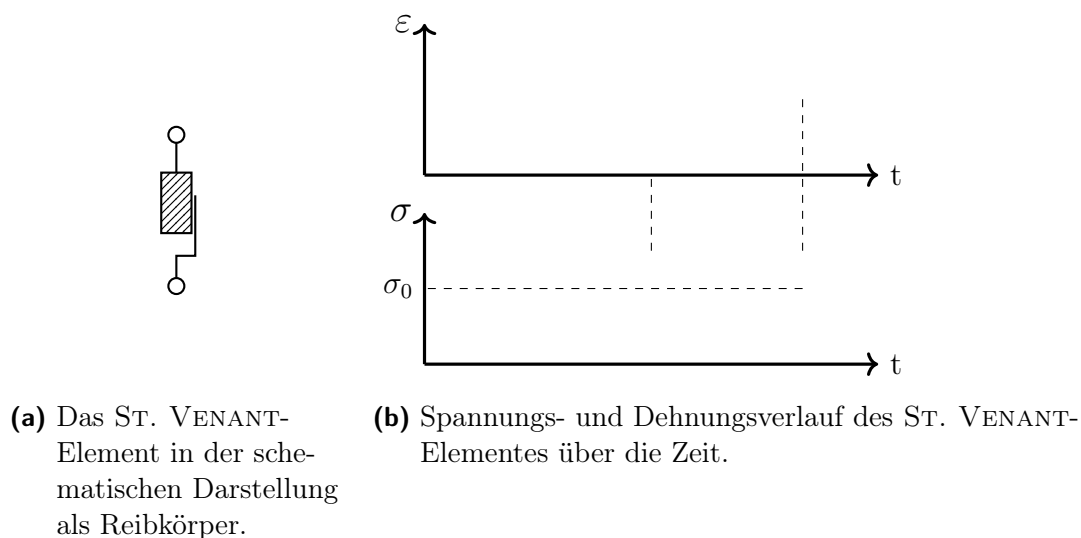


Abb. 2.7.: Das ST. VENANT-Element wird schematisch als Reibkörper dargestellt. Es modelliert die ideale Plastizität. Bei Anlegen einer Spannung unterhalb σ_0 findet keine Deformation statt, da die Haftreibung höher als die der Spannung ist. Wird die Haftreibung überwunden, beginnt das plastische Fließen. Bei Entlastung bleibt die Deformation erhalten und somit ist das Verhalten irreversibel.

Zur rheologischen Beschreibung keramischer Massen eignet sich die dreielementige Modellbeschreibung nach BINGHAM und HOOKE, das alle Grundelemente miteinander verknüpft. Das BINGHAM-HOOKE-Modell verbindet ein HOOKE-Element in Reihe zu einem parallelgeschalteten Glied bestehend aus einem ST. VENANT-Element und einem

NEWTON-Element. Erst mit Erreichen der kritischen Spannung σ_0 tritt viskoplastisches Verhalten, und somit Fließen des Fluides, auf. Unterhalb der kritischen Spannung kann ausschließlich elastische Deformation stattfinden. Das BINGHAM-HOOKE-Modell ist in Abbildung 2.8 a) und das belastungsabhängige Verhalten hinsichtlich der Dehnung und Spannung ist in Abbildung 2.8 b) dargestellt.

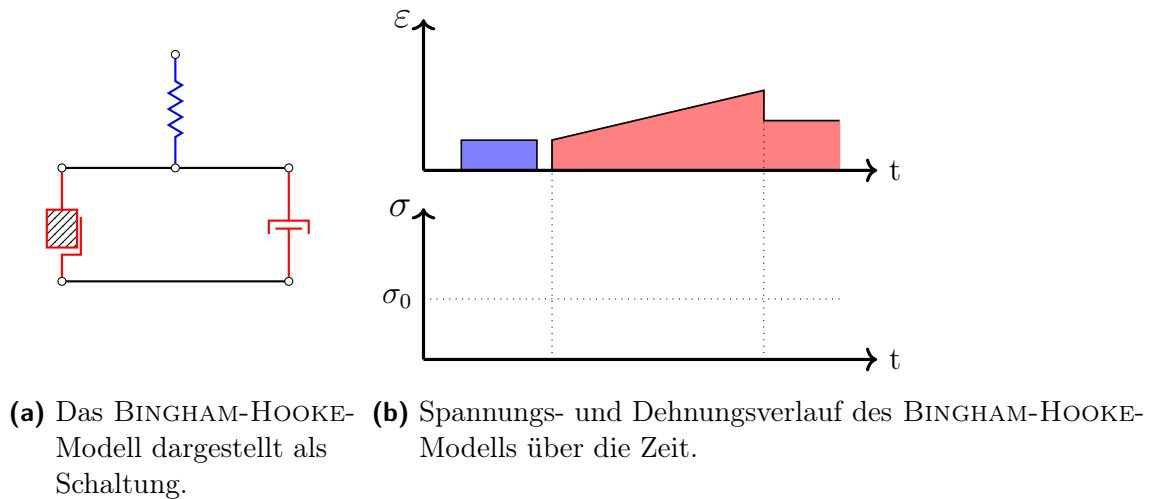


Abb. 2.8.: Beschreibung der Visko-Elasto-Plastizität durch das BINGHAM-HOOKE-Modell. Bei Überschreiten der kritischen Spannung durch das ST. VENANT-Element kann das parallel geschaltete NEWTON-Element ausfahren und das Fluid beginnt zu fließen. Ist die Haftreibung des ST. VENANT-Elementes höher als die angelegte Spannung an der Feder, wird rein elastisch über das HOOKE-Element verformt.

Weitere mathematische Modelle, die das Verhalten besonders von nicht newtonschen Fluiden mit existenten Fließgrenzen teilweise besser als das BINGHAM-HOOKE-Modell beschreiben, sind das *Casson*-Modell (Gleichung 2.9) und das *Herschel-Bulkley*-Modell (Gleichung 2.10).

$$\sqrt{\tau} = \sqrt{\tau_0} + \sqrt{\dot{\gamma}} * k \quad (2.9)$$

$$\tau = \tau_0 + k * \dot{\gamma}^n \quad (2.10)$$

Darüber hinaus wurde von Ofoli et al. 1987 eine generelle mathematische Gleichung (2.11) vorgestellt, welche unter speziellen Annahmen in die Gleichungen 2.1, 2.9 und 2.10 umgeformt werden kann [Rao13].

$$\tau^{n_1} = \tau_0^{n_1} + k * \dot{\gamma}^{n_2} \quad (2.11)$$

Mit τ der Schubspannung in Pa; τ_0 der Fließgrenze in Pa; k Koeffizient zur Kurvenanpassung in $\text{Pa}^* \text{s}$; $\dot{\gamma}$ der Scherrate in s^{-1} und n_1, n_2 als Konstanten.

Wird die Konstante $n_1 = 1$ gesetzt, erhält man Gleichung 2.10. Durch $n_1 = n_2 = 0,5$ wird der Casson-Ansatz nach Gleichung 2.9 erhalten. Mit $n_1 = 1$ und $\tau_0 = 0$ entsteht das Ostwald-Modell aus Gleichung 2.1. In der keramischen Industrie werden insbesondere der Ansatz nach Herschel-Bulkley und Ostwald-de-Waele zur Auswertung des Fließverhaltens von Suspensionen verwandt [Kle01a].

Das zeitabhängige Fließverhalten von Suspensionen wird in zwei Gruppen unterschieden. Das thixotrope und das rheopexe Verhalten. Thixotrope Fluide bauen während einer konstanten Scherrate interne Strukturen ab und verringern somit über die Zeit der Belastung ihre Viskosität. Bei Entlastung findet ein struktureller Wiederaufbau statt und die Viskosität wird mit der Zeit erhöht. Das Verhalten rheopexer Fluide ist dem thixotroper Fluide gegenläufig. Sie bilden bei konstanter Scherrate neue Strukturen und Verknüpfungen aus, die dann zu Aggregaten und Schubspannungserhöhung im Verlauf der Zeit führt. Durch die Entlastung eines rheopexen Fluides entstehen spontan Überstrukturen, welche zeitlich abgebaut werden. Das thixotrope und rheopexe Verhalten ist in Abbildung 2.9 qualitativ aufgeführt [Geh98].

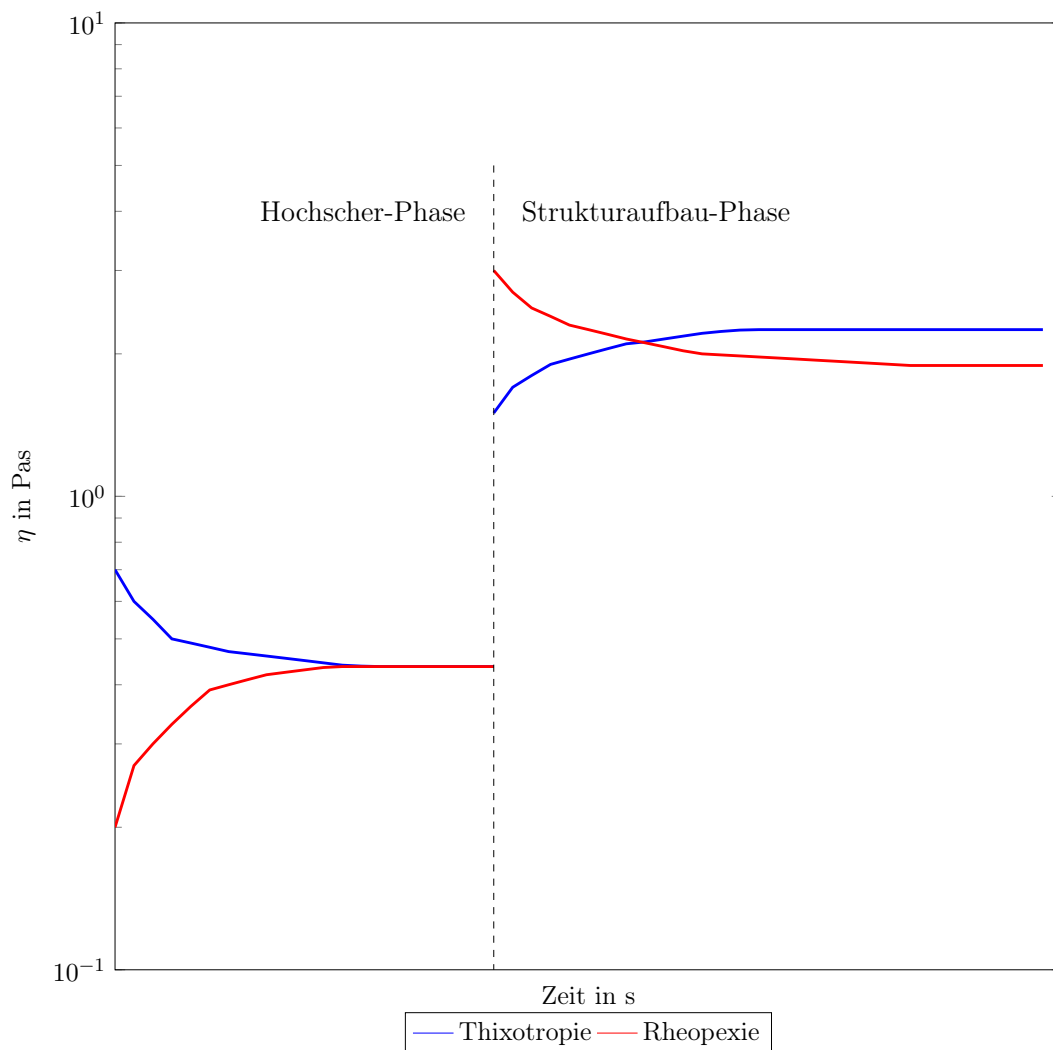


Abb. 2.9.: Das zeitabhängige Verhalten von Suspensionen bei konstanter Scherrate. Die Viskosität wird mit andauernder Belastung reduziert (thixotrop) oder erhöht (rheopex). In der strukturellen Aufbauphase wird die Suspension nicht oder nur minimal belastet. Ist kein zeitabhängiges Verhalten der Suspension vorhanden, bleibt die Viskosität konstant.

Nur bei vollständiger Reversibilität wird das Verhalten der Suspensionen als thixotrop oder rheopex bezeichnet [DIN12c]. Wird die Struktur nur teilreversibel auf- oder abgebaut wird das Präfix "pseudo-" verwendet. Zeitabhängiges Verhalten wird im Wesentlichen aus mikrostruktureller-, strukturkinetischer- oder aus der Kontinuums-Perspektive modelliert [CR08]. Die Modelle, die auf mikrostruktureller Ebene aufgebaut sind fordern detailliertes Wissen im Bezug auf die interpartikulären Wechselwirkungskräfte, was die Anwendbarkeit auf mehrere und vor allem wechselnde Zusammensetzungen von Suspensionen reduziert. Die Modelle, beruhend auf Kontinuumsannahmen, erweitern existente Modellfunktionen wie beispielsweise das Bingham- und Herschel-Bulkley-Modell um zeitliche Komponenten. Diese sind allerdings konstant und bilden meist nicht die zugrundeliegenden physikalischen und chemischen Prozesse ab. Die strukturkinetischen Modelle stützen sich auf den Wert eines skalaren Parameters (ξ). Dieser

Modellfamilie inhärent ist die Notwendigkeit von zwei beschreibenden Gleichungen. Die erste Gleichung verbindet die Belastungsabhängigkeit mit der Zeitabhängigkeit für einen konstanten ξ -Wert und die zweite Gleichung beschreibt die Veränderung von (ξ) mit der Zeit. Ein regelmäßig verwendeter Ansatz zur Beschreibung des zeitabhängigen Verhaltens wurde von Housaka 1981 eingeführt [CR08; Hou81]. Die beiden Gleichungen von Housaka beinhalten fünf materialspezifische Parameter und drei kinetische Parameter. Diese Tatsache erschwert die schnelle und mathematisch simple Beschreibung des zeitabhängigen Verhaltens.

2.2.3. Messgeräte und Systeme für die Messung rheologischer Eigenschaften

Die Bestimmung und die Kenntnis über die Gründe des oftmals speziellen Fließverhaltens ist seit Menschengedenken von hohem Interesse. Eine Vielzahl von Messinstrumenten, die das Fließverhalten abbilden sollen, wurden in den vergangenen Jahrhunderten in den verschiedensten Fachbereichen entwickelt. Beispielsweise wird in der Beton-Industrie das Ausbreitmaß oder die relative Viskosität angegeben. Die Ölindustrie verwendet neben Rotationsrheometern auch Kapillar-Viskosimeter, bei denen eine definierte Menge Öl, getrieben vom hydrostatischen Druck, durch eine Kapillare fließt und die Durchlaufzeit zwischen zwei Höhenmarken gemessen wird. Die Farben- und Lackindustrie benutzt zur Kontrolle der Verarbeitungskonsistenz (ähnlich wie in der keramischen Industrie) Auslaufbecher. Diese werden in der Geometrie und Oberflächenrauigkeit definiert. Die Zeit, bei der der Suspensionsstrahl erstmalig düsennah abreißt, wird als Auslaufzeit definiert [BWF08; DIN12b; Met10]. In der keramischen Industrie werden neben dem Auslaufviskosimeter auch Torsionsdrahtviskosimeter und Rheometer eingesetzt. In dieser Arbeit werden Suspensionen mit einem Forschungsrheometer untersucht. Da die Messungen mit dem Torsionsdrahtviskosimeter keine Prüfmittelfähigkeit aufweisen, werden diese nicht weiter betrachtet [Lin07]. Im Folgenden wird der Aufbau eines modernen Hochleistungsrheometers und der Aufbau eines LAVs näher beschrieben.

Um die Auslaufzeit mittels eines Auslaufviskosimeters zu messen, wird zunächst der Auslaufbecher am Stativ befestigt. Anschließend wird das Stativ unter Zuhilfenahme einer Wasserwaage an der Oberkante des Auslaufbechers waagrecht ausgerichtet. Die Befüllung erfolgt nach dem Verschluss der Düse (mit einer Schließvorrichtung). Die Suspensionsmenge wird entweder über die in Abbildung 2.10 illustrierte Befüllmarke oder über eine Überlaufrinne limitiert. Unter der Düse wird ein Auffangbehälter mit einem Mindestabstand von 100 mm der Oberfläche der aufgefangenen Suspension zur Düse platziert. Mit entfernen der Schließvorrichtung von der Düse wird die Zeitmessung

gestartet. Beendet ist sie, sobald der Flüssigkeitsfaden in der Nähe der Auslaufdüse abreißt. Die Vorrichtung zur Messung der Auslaufzeit ist in Abbildung 2.10 dargestellt. Jede Messung muss mindestens einmal wiederholt werden. Die Auslaufzeit darf nach der Wiederholungsmessung nicht um mehr als 5 % von der ersten Messung abweichen. In der keramischen Industrie ist es darüber hinaus üblich, die Suspension einmal unmittelbar nach dem Einfüllvorgang und erneut nach einer definierten Ruhezeit zu bestimmen. Die auftretende Zeitdifferenz ist ein Hinweis über die Zeitabhängigkeit der Suspension. Die kinematische Viskosität von ideal newtonschen Suspensionen, wie beispielsweise Wasser, kann unter Einbezug der verwendeten Geometrie des Auslaufbechers und des Düsendurchmessers nach DIN EN ISO 2431 [DIN12b, S.8] berechnet werden. Das Verhalten keramischer Suspensionen ist allerdings belastungs- und zeitabhängig, sodass die kinematische Viskosität nicht errechnet werden kann. Weiterhin problematisch ist der begrenzte Messbereich von 30 bis 100 s, die inkonstante Temperatur während der Messung und die Einzelmessung. Der Temperatureinfluss kann durch ein automatisiertes Auslaufviskosimeter, beispielsweise von Erichsen GmbH & Co. KG (Modell: Cuptimer 243 T) reduziert werden.

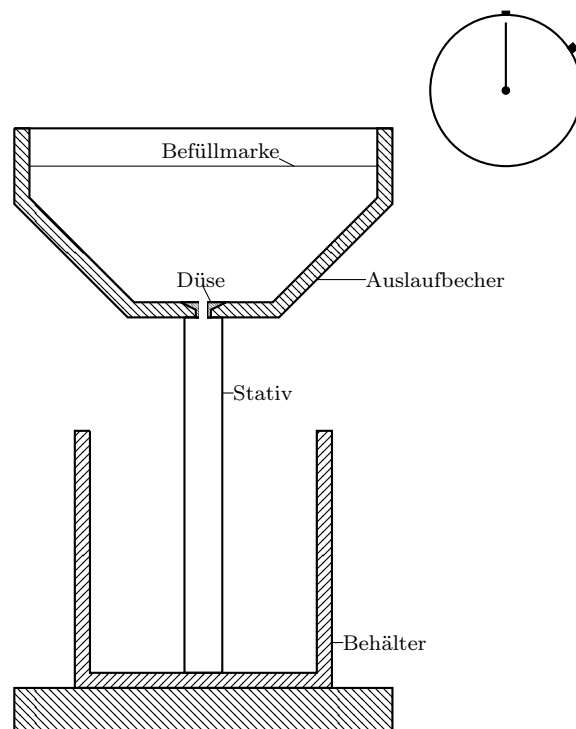


Abb. 2.10.: Darstellung eines in der Keramik üblichen Auslaufviskosimeters. Die benötigte Zeit zum Durchlaufen der Suspension durch die Düse wird als Hinweis für die Viskosität verwendet.

In einem Rheometer wird das Verformungs- und Fließverhalten von Materie in einem definierten Spalt der verwendeten Messgeometrie geschert oder mit einer oszillierenden

Belastung beaufschlagt. Die wesentlichen Bauteile eines modernen Rheometers sind der Motor, das Lager, der Positionssensor, das zur Messung benutzte Messsystem (MS) und die Temperiereinheit. Rheometer werden generell in zwei Bauarten unterteilt. Hauptunterschied ist die Art des Antriebs des Messkörpers. Während bei der ersten Bauart, dem einteiligen System, der Messkörper angetrieben wird und somit auch gleichzeitig Rotor ist, wird bei dem zweiteiligen System der Messbecher angetrieben und der Messkörper ist dementsprechend der Stator. Ein einteiliges System, auch Searl-Methode genannt, ist in Abbildung 2.11 dargestellt. Aufgrund der bekannten Geometrie des verwendeten Messsystems und der definierten Positionseinstellungen kann das Drehmoment des Motors in die Schubspannung und die daraus resultierende Drehzahl umgerechnet werden [FT07, S.156]. Zur Messung von Dispersionen werden hauptsächlich drei Messsysteme verwendet. Den verschiedenen Platte/Platte, Kegel/Platte, und koaxiale Zylinder Messsystemen sind Vor- und Nachteile aufgrund der verschiedenen Geometrien inhärent. Abbildung 2.12 stellt die verschiedenen Geometrien dar.

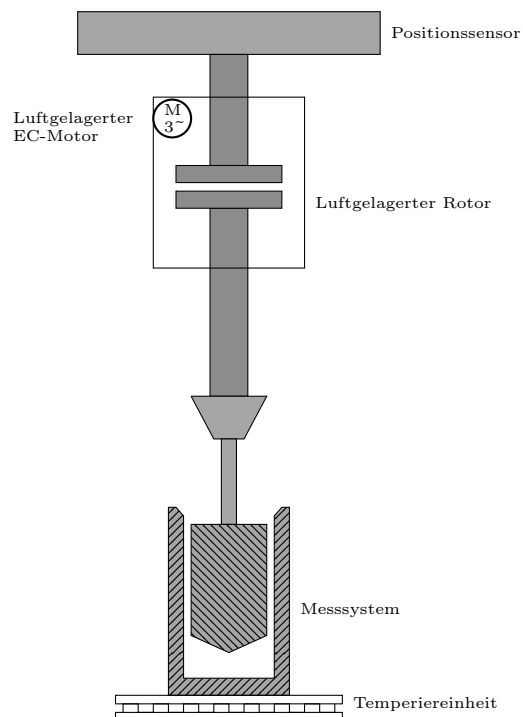


Abb. 2.11.: Aufbau eines Rheometers als einteiliges System. Das dargestellte Messsystem ist ein konzentrisches Zylinder-Messsystem. Die Temperiereinheit ist als Peltier-Element dargestellt. Die bürstenlose Antriebseinheit und der Rotor sind zur Reibungsreduktion luftgelagert. Zur Bestimmung der Winkelauslenkung und der Drehzahl wird ein Positionssensor angeschlossen.

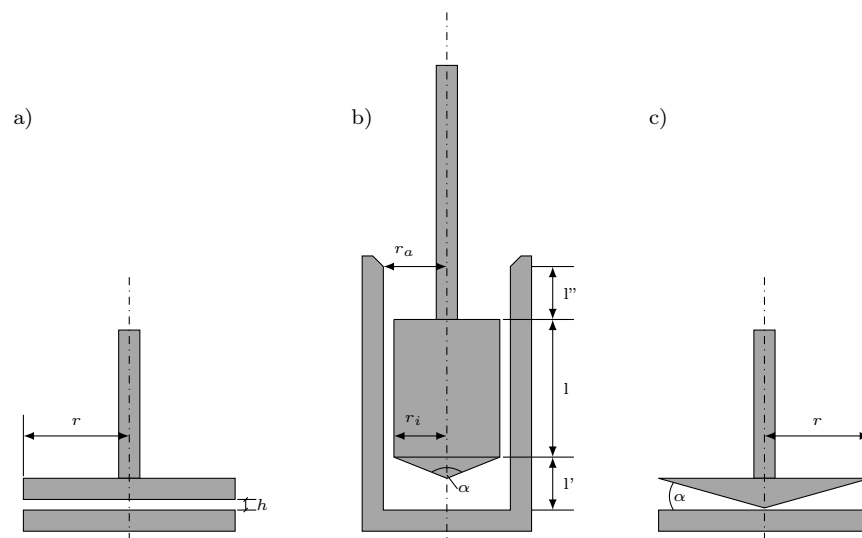


Abb. 2.12.: Überblick über die konventionellen Messsysteme für Rheometer. a) Platte/Platte, b) koaxiales Zylinder-Messsystem, c) Kegel/Platte.

Die Maße und Abhängigkeiten der Messsysteme sind in Norm DIN 53019-1 [DIN08] aufgeführt. In Tabelle 2.1 sind die Vor- und Nachteile der jeweiligen MS aufgelistet.

Tab. 2.1.: Übersicht der Messsysteme und Beschreibung der wesentlichen Parameter zur Auswahl des Messsystems [MMS03; Met10].

	koaxiale Zylinder	Kegel/Platte	Platte/Platte
Probenmenge	große Probenmenge, etwa 20 mL	sehr geringe Probenmenge (etwa 2 mL)	sehr geringe Probenmenge (etwa 2 mL)
Temperierung	gut, große Wandfläche des Außenzylinders	gut, aber geringe Temperaturgradienten	je nach Spalt große Temperaturgradienten.
Partikelgröße	etwa 10-20 % der Spaltbreite	stark eingeschränkt (etwa 10 μm), da der Messspalt sehr klein ist.	etwa 10-20 % des Messspaltes.
Viskosität	auch niedrigviskose Suspensionen bei hohen Scherraten messbar. Der Spalt bleibt immer befüllt.	strukturviskose und niedrigviskose Suspensionen können aus dem Messspalt austreten.	strukturviskose und niedrigviskose Suspensionen können aus dem Messspalt austreten.
mögliche Fehler	turbulente Strömungsverhältnisse und Taylorwirbel können bei hohen Scherraten auftreten. Hohe Masse und somit Massenträgheitseffekte. Stirnflächenwirbel	Vorbelastung der Probe durch das Eintauchen des Kegels in die Suspension. Austreten der Suspension aus dem Messspalt.	Spaltentleerung und Inhomogenität an den Rändern.
Scherratenverteilung	repräsentative Scherrate / Schubspannung. Der Wert wird auf die Spaltmitte bezogen berechnet.	konstante Scherrate im gesamten Kegelspalt.	inhomogene Verteilung über einen sehr breiten Bereich.

Die koaxiale Zylindergeometrie kann als unverstelltes MS angesehen werden. Da in dieser Arbeit Rotationsversuche im Vordergrund stehen wirkt sich das Massenträgheitsmoment durch die hohe Masse des Innenzylinders nur kurzzeitig beim Sprung der Scherrate aus. Aufgrund der Vorteile, insbesondere der größeren Probenmenge, der Möglichkeit des Verbleibs größerer Partikel in der Dispersion, der Reduktion von Sedimentationserscheinungen und dem kontinuierlich befüllten Messspalt wird in dieser Arbeit das koaxiale Zylindermesssystem verwendet. Zylinder-MS werden durch das Radienverhältnis von Außenzylinder zu Innenzylinder aus Gleichung 2.12 in „engen“ und „weiten“ Spalt differenziert.

$$\delta_{Zyl} = \frac{r_a}{r_i} \quad (2.12)$$

Bei einem Verhältnis von $\delta_{Zyl} \leq 1,2$ gilt nach ISO 3219:1994 der Spalt als eng [ISO94, S.6]. Ist der Messspalt zu weit, kann, besonders bei nichtnewtonschen Verhalten, ein nicht lineares Schergefälle im Messspalt entstehen. Dies führt zu Fehlern in der Berechnung der Schubspannung und der Scherrate. Die Schubspannung wird beim koaxialen Zylinder-MS mit engem Spalt nach Gleichung 2.13 und die Scherrate nach Gleichung 2.14 berechnet.

$$\tau_{rep} = \frac{(1 + \delta_{Zyl}^2)}{2 * \delta_{Zyl}^2} * \frac{M}{*l * r_i^2 * c_L} \quad (2.13)$$

$$\dot{\gamma}_{rep} = 2 * \pi * n * \frac{1 + \delta_{Zyl}^2}{\delta_{Zyl}^2 - 1} \quad (2.14)$$

Mit M dem Drehmoment in Nm; l der Länge des zylindrischen Teils des Innenzylinders aus Abbildung 2.12 b) in m; r_i dem Radius des Innenzylinders in m; c_L dem Korrekturfaktor für die Stirnfläche und n der Drehzahl in s^{-1} [Met10; DIN08]. Die Indexnotation „rep“ steht für repräsentativ, da die Schubspannung und die Scherrate bei Zylinder-MS auf die Mitte des Messspaltes bezogen werden.

2.2.4. Rheometrische Messmethoden

Rotationsversuche an modernen Rheometern können schubspannungs- oder scherratengesteuert durchgeführt werden. Die Schubspannungsvorgabe wird meist zur Bestimmung der tatsächlichen Fließgrenze und zur Nachbildung natürlicher Vorgänge, wie der Windbelastung an der Meeresoberfläche, angewandt. In der industriellen Praxis wird der Fließprozess im Wesentlichen von technischen Anlagen, Rohrleitungen und Pumpen vorgegeben, sodass die Drehzahl (bzw. Scherrate nach Gleichung 2.14) als Regelgröße ausgewählt wird [Wor13]. Das für die Vorgabe der Scherrate nötige Drehmoment wird gemessen und in die Schubspannung nach Gleichung 2.13 berechnet. Zur Untersuchung des belastungsabhängigen Verhaltens von Suspensionen und Dispersionen werden zwei Formen, das lineare und das treppenförmige Profil, der Scherratenrampe verwandt. Bei

der Messung der linearen Scherratenrampe wird die Scherrate kontinuierlich mit der Zeit erhöht und anschließend, nach einer Haltezeit bei der höchsten Scherrate, wieder abwärts gespiegelt. Die lineare Scherratenrampe und ein exemplarisches Ergebnis ist in Abbildung 2.13 dargestellt. Die Fläche zwischen dem ersten und dritten Messabschnitt, auch Hystereseffläche genannt, ist ein Indikator für das zeitabhängige rheologische Verhalten der Suspension [JL13, S.122]. Wenn die Messwerte des dritten Abschnittes unterhalb der Messwerte des ersten Abschnittes liegen, wird die Suspension als thixotrop beschrieben. Sind die Messwerte des dritten Abschnittes über denen des ersten Abschnittes, ist die Suspension rheopex. Diese Methode ermöglicht die Berechnung des zeitabhängigen Verhaltens einer Suspension in absoluten Zahlen, gibt aber auch Anlass zur Kritik. Die Suspension wird kontinuierlich geschert, sodass nur Aussagen über die Zeitabhängigkeit in Bewegung getroffen werden können [Met10, S.82]. Darüber hinaus sind gerade Suspensionen mit zeitabhängiger Strukturierung während der kontinuierlichen Erhöhung der Belastung nicht im strukturellen Gleichgewicht befindlich. Dies führt zu einer unmittelbaren Abhängigkeit des Messergebnisses von der Messzeit der Abschnitte und der Probenvorbereitung.

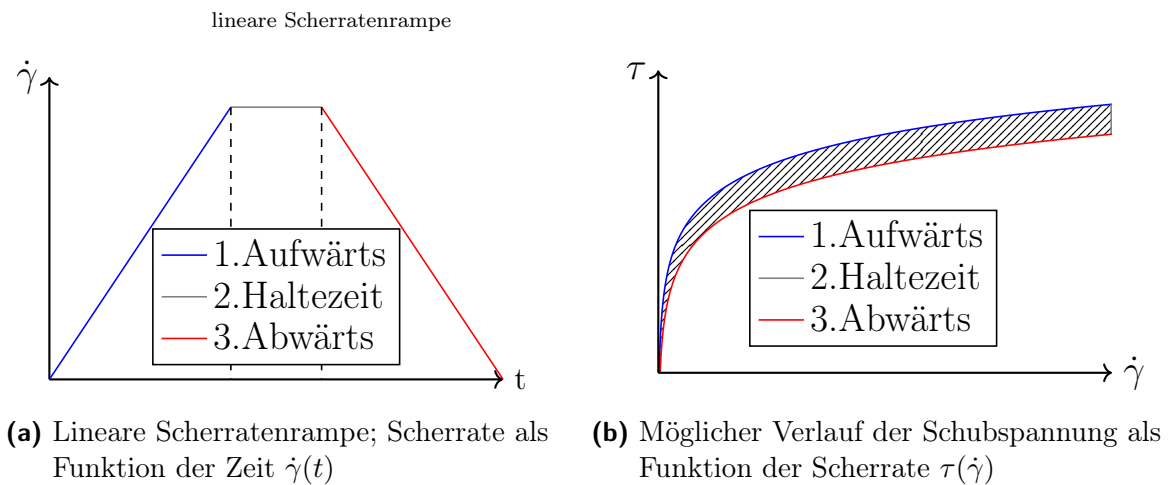


Abb. 2.13.: a) Qualitativer Verlauf der linearen Scherratenrampe und b) mögliches Resultat einer strukturviskosen, thixotropen Suspension.

Das treppenförmige Profil der Scherratenrampe, dargestellt in Abbildung 2.14, misst die Schubspannung bei konstanter Scherrate bis zum Gleichgewicht oder einer maximalen Messpunktdauer.

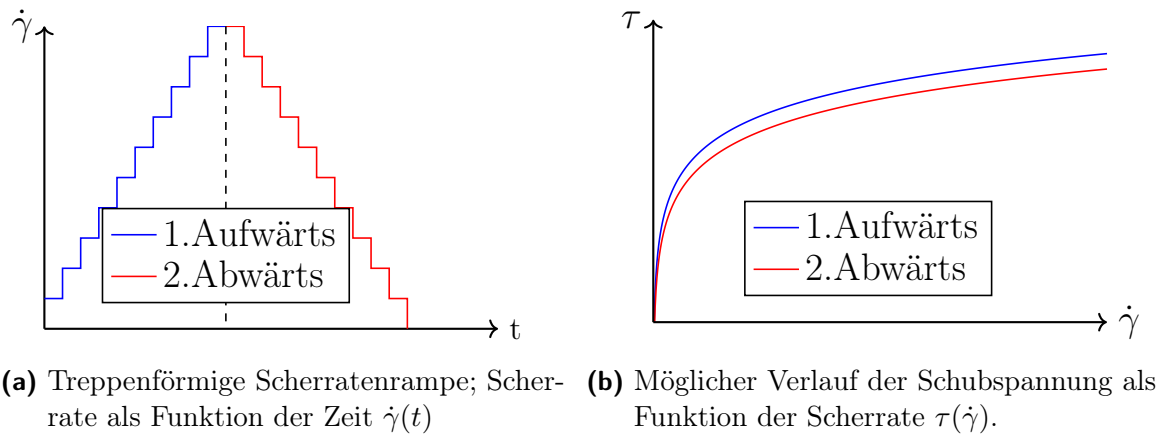


Abb. 2.14.: a) Qualitativer Verlauf der treppenförmigen Scherratenrampe und b) mögliches Resultat einer strukturviskosen Suspension, gemessen im strukturellen Gleichgewicht.

Aus dem treppenförmigen Scherratenprofil des Rotationsversuches kann keine Aussage über das zeitliche, dem thixotropen oder rheopexen, Verhalten der Suspension getroffen werden. Allerdings sind die nach dieser Methode charakterisierten Suspensionen im strukturellen Gleichgewicht befindlich und lassen Aussagen über das zeitunabhängige und belastungsabhängige Fließverhalten zu. Die nach den Vorgabeprofilen aus Abbildung 2.13 und 2.14 gemessenen Suspensionen werden nach den in Unterabschnitt 2.2.2 aufgeführten Modellen ausgewertet und die Parameter untereinander verglichen. Darüber hinaus werden die Fließkurven $\tau(\dot{\gamma})$ in der industriellen Praxis zur Bestimmung der optimalen Verflüssigung einer Tonsuspension verwandt [JL13]. Die optimale Verflüssigung ist erreicht wenn n , nach Gleichung 2.15, den Wert eins ergibt [Hah87] und somit newtonsches Fließverhalten aufweist.

$$n = \frac{\log(\dot{\gamma}_2) - \log(\dot{\gamma}_1)}{\log(\tau_2) - \log(\tau_1)} \quad (2.15)$$

Die zur Auswertung verwendeten Scherraten liegen im Hochscherratenbereich ($\dot{\gamma}_2 = 158 \text{ s}^{-1}$ und $\dot{\gamma}_1 = 64 \text{ s}^{-1}$) und somit überwiegend im Zustand aufgebrochener, interpartikulärer Verbindungen. Weitere Untersuchungen zur Verflüssigung wurden von KROMER nach der Methode von HAHN angestellt. KROMER entwickelte in seinen Untersuchungen die in Tabelle 2.2 aufgelisteten Abhängigkeiten des Parameters n [Kro89; JL13] zur Bestimmung des Verflüssigungszustandes.

Tab. 2.2.: Regeln zur Bestimmung des Verflüssigungsgrades n nach KROMER durch die Auswertung von Fließkurven.

Bedingung	Beschreibung
$n > 3$	strukturviskoser Schlicker, nicht verflüssigt
$3 > n > 1$	strukturviskoser Schlicker, nicht ausreichend verflüssigt
$n = 1$	ideal verflüssigter Schlicker mit newtonschem Fließverhalten
$0,9 > n > 0,7$	leicht überverflüssigter Schlicker, dilatant
$n < 0,7$	überverflüssigter Schlicker, dilatant

Die Zeitabhängigkeit des Fließverhaltens wird, insbesondere zur Bestimmung des ungestörten Strukturwiederaufbaus, im Sprungversuch mit drei Abschnitten bestimmt. Der erste Abschnitt ist ein Niedrigscherraten-Abschnitt und dient der Ermittlung eines Referenzwertes bei Ruhescherung. Im zweiten Abschnitt wird die Suspension spontan einer hohen Scherrate ausgesetzt, um die im ersten Abschnitt ausgebildete Ruestruktur abzubauen und gleichzeitig einen belastungsintensiven Prozessschritt zu simulieren. Darauf folgt der dritte Abschnitt, welcher der Erholung und dem Wiederaufbau der Ruestruktur gilt. Das Vorgabeprofil des Sprungversuches ist in Abbildung 2.15 a) dargestellt. Mögliche Materialantworten zu einzelnen Abschnitten sind exemplarisch in 2.15 b) aufgeführt.

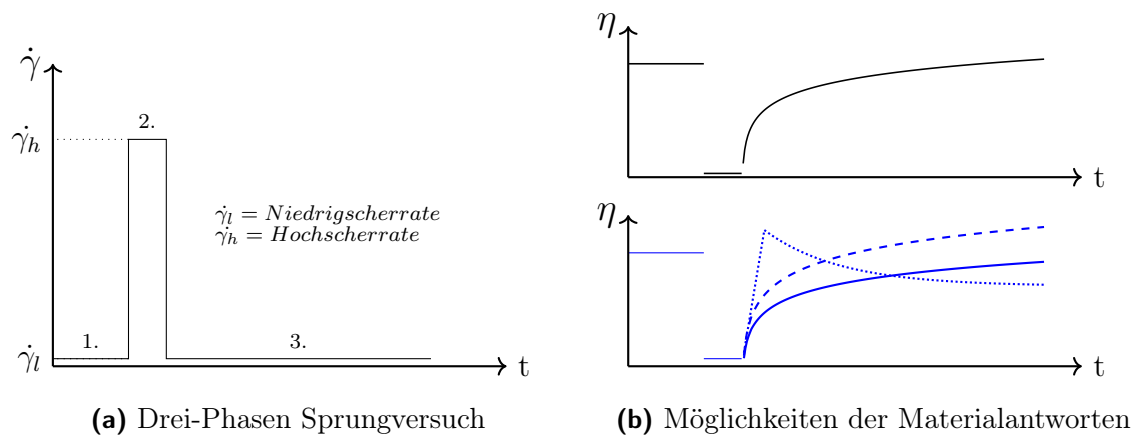


Abb. 2.15.: Der Drei-Phasen-Sprungversuch wird zur Bestimmung des zeitabhängigen Fließverhaltens von Suspensionen im strukturellen Wiederaufbau angewandt. a) stellt ein mögliches Messregime dar und b) mögliches Materialverhalten bei Be- und Entlastung.

Zur Auswertung des dreiphasigen Sprungversuches werden konventionell drei Methoden angewandt. Die in der (keramischen) Industrie am häufigsten benutzte Methode ist die Ermittlung des Thixotropiewertes und Abwandlungen dieser Methode. Der Thixo-

tropiewert bildet die Differenz aus der höchsten Viskosität am Ende der dritten Phase und der niedrigsten Viskosität der zweiten Phase. Eine weitere Methode zur Auswertung ist die „Gesamt-Thixotropiezeit“. Hier wird die benötigte Zeit zur vollständigen Wiederherstellung des Referenzwertes aus der ersten Phase in der dritten Phase bestimmt. Die dritte Methode ist eine Abwandlung der Gesamt-Thixotropiezeit. Einige Suspensionen erreichen nicht mehr die ursprüngliche Struktur oder die Messzeit zur Wiederherstellung des ursprünglichen Strukturzustandes. Aus diesem Grund wird die „Relative-Thixotropiezeit“ als Angabe benutzt. Es werden beispielsweise Zeitangaben bei 75 oder 90 % des Ursprungszustandes angegeben.

2.3. Elektrostatisch stabilisierte Dispersionen

Partikel weisen an der Phasengrenze in einer Dispersion meist Ladungen, ein elektrostatisches Potential auf. Dieser Ladungsgrundzustand der Partikeloberfläche in der Dispersion wird Nernst-Potential Ψ_0 genannt [Fuc98]. Bei Oxiden entsteht das Nernst-Potential beispielsweise durch Adsorption und Desorption von Protonen an Hydroxyl- oder Sauerstoffionen im Oberflächenbereich. Bei kolloidal verteilten Metallen durch Adsorption von Ionen aus der Lösung. Zur Kompensation der Oberflächenladung werden Gegenionen benötigt, die sich an und um die Partikeloberfläche anreichern, um diese nach außen neutral wirken zu lassen. Diese Anreicherung wird als elektrische Doppelschicht bezeichnet. HELMHOLTZ prägte den Begriff der Doppelschicht. Zur HELMHOLTZ-Schicht gehören nur die unmittelbar an der Oberfläche adsorbierten oder maximal durch eine Hydroxidgruppe getrennten, Gegenionen. Die Annahme von HELMHOLTZ, dass jede negative Ladung des Teilchens von einem adsorbierten Gegenion abgesättigt wird ist nach heutigem Wissensstand unvollständig, da die Gegenionen aufgrund der endlichen Dimensionen dazu meist nicht in der Lage sind [SS06]. GOUY und CHAPMAN entwickelten das Modell der diffusen elektrischen Doppelschicht [Gou10; Cha13]. Anders als die starre elektrische Doppelschicht nach HELMHOLTZ wurde im GOUY-CHAPMAN-Modell die thermische Bewegung von Molekülen und die daraus resultierende Diffusion von Gegenionen zugrunde gelegt. Somit nimmt das Potential von der Oberfläche hin zur Flüssigkeit exponentiell ab. Das GOUY-CHAPMAN-Modell wurde von STERN um eine starre HELMHOLTZ-Schicht erweitert. STERN erkannte, dass die Doppelschicht aus einer starren und einer diffusen Doppelschicht zusammensetzt und der geringste Abstand zur Oberfläche in der Größenordnung des Ionenradius liegt. Nur die diffuse Doppelschicht trägt zur elektrostatischen Wechselwirkung der Teilchen bei. Daher wird eine geringe Anzahl an Gegenionen in der Sternschicht und eine hohe Anzahl an Gegenionen in der diffusen Doppelschicht zur Separation der Teilchen angestrebt. Hohen Einfluss auf die Ausbildung der diffusen Doppelschicht hat die Elektro-

lytkonzentration in der Lösung und die Temperatur. Bei 0 Kelvin sind alle Gegenionen in der starren Stern-Schicht (da keine thermische Bewegung möglich ist) lokalisiert. Durch Erhöhung des Elektrolytgehaltes in der Lösung werden die Gegenionen näher an die Grenzfläche gedrückt. Zweiwertige Ionen halbieren in Relation zu einwertigen Ionen die Größe der diffusen Doppelschicht [JL13, S.112]. Nähern sich zwei Teilchen mit den umgebenden Doppelschichten einander und dringen diese ineinander ein, entstehen repulsive Kräfte, welche einer Konglomeration entgegenwirken. Für optimal voneinander separierte Partikel soll die Doppelschicht maximal, für beispielsweise Flockungs- und Fällungsanwendungen minimal ausgeprägt sein. Eine schematische Doppelschichtausbildung nach dem STERN-Modell ist in Abbildung 2.16 dargestellt.

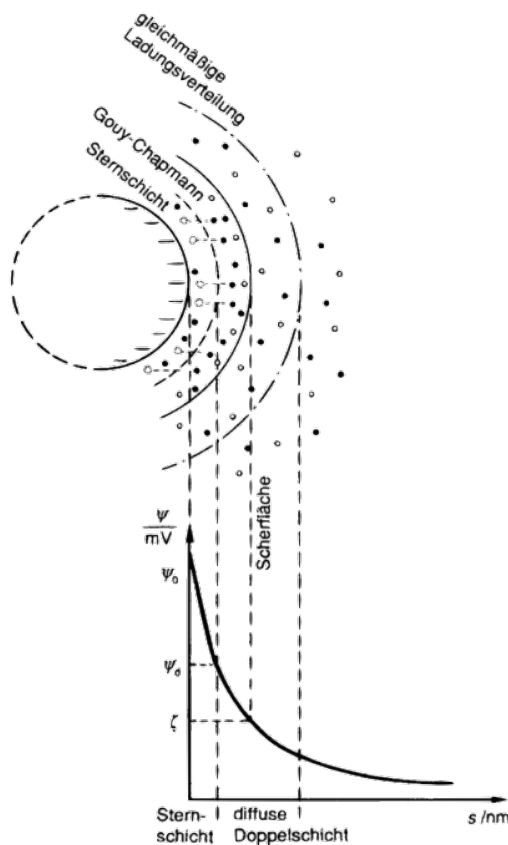


Abb. 2.16.: Schematische Darstellung des Stern-Modells. An der negativ geladenen Teilchenfläche liegt die starre Sternschicht an, deren Potential mit dem Abstand vom Teilchen linear sinkt. Außerhalb der Sternschicht befindet sich die diffuse Doppelschicht, deren Potentialabfall exponentiell mit dem Abstand fällt. Nach K. HANCKE, [Han13, S.169]

Durch tangentielle Bewegung der Partikel im Dispergiermedium wird die Doppelschicht an einer, in Abbildung 2.16 dargestellten, Scherebene¹¹ geschert. Die tangentielle Bewegung kann durch ein elektrisches Feld, Kapillarkräfte, ein Schwerfeld oder das Einpressen von Dispergiermedium in ein Konglomerat aus Partikeln entstehen [Tad12, S.63-64].

¹¹Auch Gleitebene genannt

Durch die Scherung entsteht zwischen der Gleitebene und der umgebenden Flüssigkeit ein messbares elektrokinetisches Potential, das ζ -Potential, das als relative Messgröße für das nicht messbare Oberflächenpotential gilt. Je höher das ζ -Potential (in mV) ist, desto stärker sind die repulsiven Kräfte bei Annäherung zweier oder mehrerer Partikel im Dispergiermedium. Der repulsiven Energie wirkt in der Dispersion die attraktive Energie entgegen. Die primäre Kraft zur Koagulation von Teilchen sind die van-der-Waals'schen Anziehungskräfte. Für kleine Teilchen können die van-der-Waals'schen Kräfte nach Gleichung 2.16 berechnet werden [Tad12].

$$G_A = \frac{(\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{22}})^2 * r}{12 * h} \quad (2.16)$$

Mit G_A der van-der-Waals-Energie, A_{11} und A_{22} den Hamaker-Konstanten für Teilchen und Dispersionsmedium, dem Teilchenradius r und dem Abstand der Teilchenoberflächen h . Mit zunehmender Annäherung der Partikel wird die attraktive Energie größer. Die Wechselwirkung zwischen anziehenden und abstoßenden Kräften als Funktion des Partikelabstandes wird in der DLVO-Theorie (DERJAGUIN, LANDAU, VERWEY und OVERBEEK) beschrieben [VO48; DL⁺41]. In Abbildung 2.17 wird die potentielle Energie gegen den Teilchenabstand eines geflochtenen und verflüssigten Systems dargestellt.

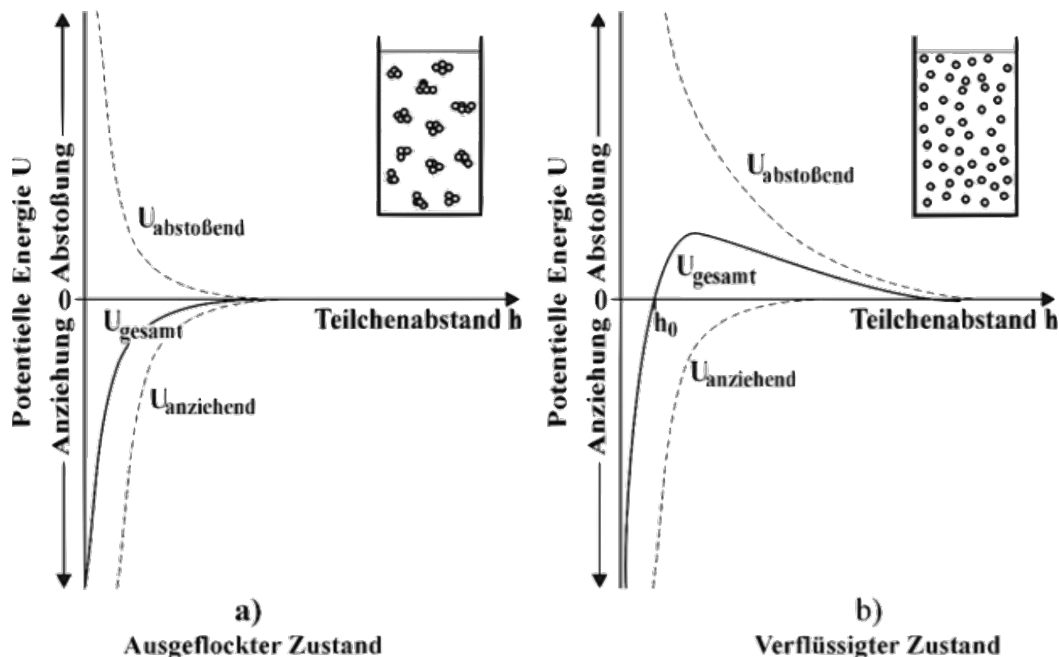


Abb. 2.17.: Darstellung von DLVO-Diagrammen. a) Die potentielle Energie (U_{gesamt}) ist an jeder Stelle des Teilchenabstandes attraktiv. Solche Systeme bedingen Konglomerate aus Teilchen. b) Sind die Teilchen $> h_0$ entfernt, dominieren die repulsiven Kräfte. Die Partikel bleiben separiert. Nach [SS06, S.576]

2.4. Tonmineral-Wasser-Interaktionen

Durch die Substitution der im Kristallgitter der Tonminerale vorhandenen Ionen durch Ionen geringerer Ladung (z.B. Si^{4+} durch Al^{3+} in der Tetraederschicht oder Al^{3+} durch Mg^{2+} in der Oktaederschicht) aber ähnlicher Dimension entstehen an den Oberflächen der pseudohexagonalen Kristalle permanente, negative, Ladungen. Durch Einbringung von Tonmineralpartikeln in Wasser entstehen partikuläre Wechselwirkungen unterschiedlicher, attraktiver und repulsiver Natur. Neben der permanenten Oberflächenladung entstehen je nach pH-Wert in der Suspension an den Kanten der Kristalle positive oder negative Ladungen (durch die Protonierung und Deprotonierung an den Aluminol- und Silanolgruppen [LSZ97, S.93]). Der Nachweis von positiv geladenen Kanten der Kaolinitplättchen wurde erstmals von THIESSEN durch die Adsorption von kolloidalen, negativ geladenen Goldteilchen an den Kanten elektronenmikroskopisch erbracht [SS06]. Hierzu wurde ein handelsüblicher Kaolin mit scharfen Kanten und guter Durchsichtigkeit elektrolytfrei gewaschen und anschließend eine verdünnte Kaolinsuspension hergestellt. Die Kaolinsuspension wurde mit Goldhydrosolen verschiedener Feinheiten vermengt, geschüttelt und für die Elektronenmikroskopie¹² präpariert [Thi42]. Aus den oben beschriebenen Ladungszuständen an den Flächen und Kanten der Tonmineralpartikel können Koagulate in der Suspension mit Koagulationsformen unterschiedlicher Gestalten entstehen. Sie werden zwischen

- Kante/Fläche,
- Kante/Kante und
- Fläche/Fläche

unterschieden. Vorwiegend treten bei Kaolinit im sauren pH-Wert-Bereich, aber auch bei Überschreitung der kritischen Salzkonzentration im basischen pH-Wert-Bereich, Kante/Flächenkontakte¹³ auf. Durch Gegenwart stark negativ geladener Ionen, wie beispielsweise Diphosphaten, wird die Kantenladung so hoch, dass die kritische Koagulationskonzentration in den Bereich der Fläche/Fläche- und Kante/Kante-Koagulation fällt. Aus solchen Koagulaten werden Bandstrukturen gebildet. In Abbildung 2.18 werden Kartenhaus- und Bandstrukturen aus Tonmineralplättchen dargestellt.

¹²Mit einem Übermikroskop

¹³Auch Kartenhausstruktur genannt.

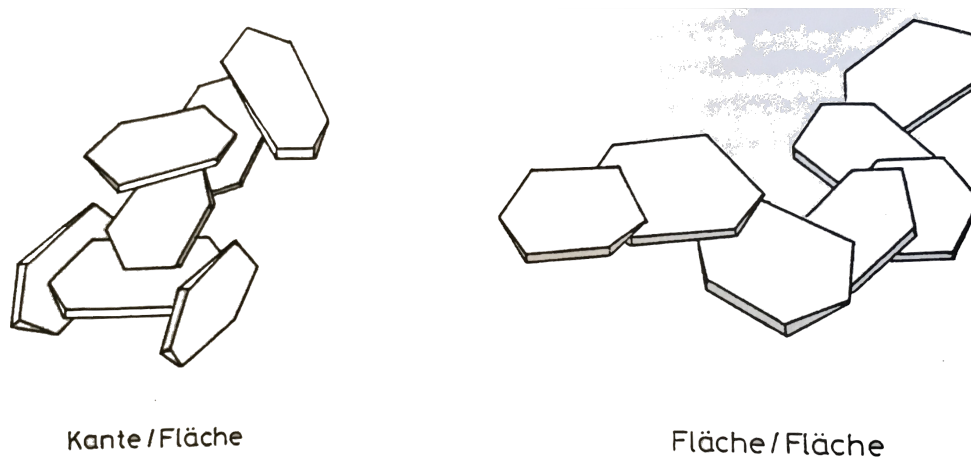


Abb. 2.18.: Links: Kartenhausstruktur durch Kanten/Flächenkontakt der Tonmineralpartikel. Rechts: Bandstruktur, entstanden durch Fläche/Fläche-Kontakt der Tonmineralpartikel. Nach G. LAGALY, [LSZ97, S.98]

Tonmineralsuspensionen unterliegen den in Abschnitt 2.3 beschriebenen anziehenden und abstoßenden Kräften. Aufgrund der permanenten Flächenladung wird dieses System allerdings auch durch so genannte Ionen-Ionen-Korrelationen beeinflusst [LSZ97, S.58]. Diese sind Wechselwirkungen, die nicht in der DLVO-Theorie erfasst werden. Tonminerale können in Anwesenheit von Kalzium- und anderen zweiwertigen Ionen nicht kolloidal dispergiert und voneinander abgeschirmt werden. Die zweiwertigen Ionen bilden im Gegensatz zu einwertigen Ionen (vorzugsweise Natrium oder Lithium) keine unabhängigen, sich abstoßenden Doppelschichten, sondern eine schichtverbindende zentrale Gegenionenschicht [LSZ97, S.58]. Um Tonmineraldispersionen optimal verflüssigen zu können müssen alle Gegenionen als Alkaliionen gebunden sein. Daher wird den Suspensionen meist Soda, Natriumsalze von Ortho-, Oligo- und Polyphosphaten und Huminaten [LSZ97, S.93] hinzugefügt. So können die Kalziumionen als schwerlösliches Salz ausgefällt und Natrium als wirksames Gegenion eingebracht werden. Im basischen pH-Wert-Bereich sind die Kanten negativ geladen und benötigen keine weitere Umladung. Saure und neutrale pH-Wert-Bedingungen verlangen eine Umladung der positiv geladenen Kanten durch geeignete Anionen (beispielsweise Diphosphate). Eine Tonmineraldispersion gilt als optimal verflüssigt, wenn alle zweiwertigen Ionen durch Natriumionen ausgetauscht wurden und die diffuse Doppelschicht maximal ausgebildet ist. Wird weiter Verflüssiger hinzugefügt, erhöht sich die Elektrolytkonzentration im Wasser, die diffuse Doppelschicht wird zusammengedrückt und die repulsiven Kräfte der Doppelschicht werden wieder reduziert.

2.5. Fließverhalten von Kaolindispersionen

Das Fließverhalten von Tonmineraldispersionen weist nur bei geringen Feststoffanteilen in der Suspension newtonschen Charakter auf. Wird der Feststoffanteil erhöht können die Partikel direkt miteinander interagieren und wechselwirken. Dieser Umstand führt dazu, dass die Tonmineralpartikel in den Dispersionen je nach (Scher-)Belastung unterschiedliche Strukturen und Netzwerke auf- und abbauen. Das Fließverhalten von konzentrierten Tonmineraldispersionen ist neben der Belastungsabhängigkeit auch zeitabhängig, also thixotrop oder rheopex. Wenn Fließgrenzen auftreten, werden Gerüststrukturen aus überwiegend Kante/Flächenkontakten gebildet [HFW57; JL13]. Diese sind elastisch und stabil und werden erst bei ausreichend hohen Schubspannungen in Gerüstfragmente getrennt. Dieser Abbau der Gerüststruktur erfolgt während einer zeitlichen Periode von mehreren Sekunden oder Minuten, da die größeren Fragmente noch bis zu einem gewissen Grad weiter getrennt werden können. Bei erneuter Entlastung und thixotropem Verhalten setzen sich die Gerüstfragmente, ebenfalls unspontan, zu einem neuen Gerüstnetzwerk zusammen und bilden somit erneut eine Fließgrenze aus. Tonmineraldispersionen können aber, im Falle des rheopexen Verhaltens, scherinduziert koagulieren und dadurch Gerüststrukturen aufbauen [LSZ97; JL13, S.99/S.122]. Der zeit- und belastungsabhängige strukturelle Auf- und Abbau in Tonmineraldispersionen ist nur einer der Einflüsse auf das komplexe Fließverhalten. Es wird des Weiteren nicht nur durch die in Kapitel 2 genannten Einflüsse, sondern darüber hinaus auch durch

- den Feststoffanteil des Tonminerals in der Dispersion,
- die Form der Partikel [FC02; JL13; Din01],
- Art und Menge der Gegenionen,
- die spezifische Oberfläche und Partikelgrößenverteilung [Din01; DF97; Wat05],
- den pH-Wert [STLF10; TLL⁺09; DHLL01; TP84] und
- die Art und Menge des zugegebenen Verflüssigers [ACF⁺06; ACMR04; RA07]

beeinflusst.

3. Rohstoffuntersuchungen

In diesem Kapitel werden die ausgewählten Methoden zur Rohstoffcharakterisierung beschrieben. In dieser Arbeit wurden die in Tabelle 3.1 aufgeführten Kaoline hinsichtlich der Rohstoff- und Fließeigenschaften untersucht.

Tab. 3.1.: In dieser Arbeit verwandte Rohstoffe. Bezeichnung, Hersteller und Lagerstätte

Bezeichnung	Hersteller	Lagerstätte
Kick1	Amberger Kaolinwerke Eduard Kick GmbH & Co. KG	Hirschau
Kick2	"	"
Kaolin K2*	Gebrüder Dorfner GmbH & Co. Kaolin- und Kristallquarzsand-Werke KG	Hirschau
Kaolin K11*	"	"
MEKA	Amberger Kaolinwerke Eduard Kick GmbH & Co. KG	Kemmlitz
BZ	"	"
OKA	"	"
SL-SanKa L	Sibelco Deutschland GmbH	Seilitz-Löthain
SL-S90	"	"
CC31	"	Devon

* Dieser Rohstoff entspricht nicht dem kommerziell zu erwerbenden, gleichnamigen Rohstoff.

3.1. Reindichtebestimmung

Die Reindichte der Pulver wurde nach Verfahren A aus Norm DIN EN 1936 ermittelt [DIN07a, S.7]. Von dem auf $< 63 \mu\text{m}$ gemahlenen und bis zur Massekonstanz getrockneten Rohstoffpulver wurden $10 \text{ g } (m_e)$, auf $\pm 0,001 \text{ g}$ genau abgewogen. Anschließend wurde ein Pyknometer bis zur Hälfte mit deionisiertem und demineralisiertem Wasser befüllt, das Rohstoffpulver eingefüllt und mit Hilfe eines Ultraschallbades 30

Minuten dispergiert. Nach dem Schritt der Dispergierung wird die Probe in einem Vakuum von mindestens 2,7 kPa evakuiert, bis keine Luftblasen mehr aufsteigen. Je nach Rohstoff wurde für diesen Schritt zwischen einer und drei Stunden benötigt. Das Pyknometer wurde nach der Evakuierung aus dem Exsikkator entfernt und mit deionisiertem und demineralisiertem Wasser aufgefüllt. Nach einer Standzeit von etwa 24 Stunden war das Wasser über dem Bodensatz klar, sodass nun der geschliffene Stopfen des Pyknometers aufgesetzt werden konnte. Die Mantelfläche des Pyknometers wurde gereinigt, um die übergelaufenen Wasserreste zu entfernen. Das so präparierte Pyknometer wurde nun auf 0,001 g gewogen (m_1), geleert, gewaschen, mit deionisiertem und demineralisiertem Wasser befüllt und erneut auf 0,001 g gewogen (m_2). Die Reindichte berechnet sich nach Gleichung 3.1 aus [DIN07a, S.8].

$$\rho_r = \frac{m_e}{m_2 + m_e - m_1} * \rho_{H_2O} \quad (3.1)$$

Mit ρ_{H_2O} der Dichte von Wasser bei Raumtemperatur zum Zeitpunkt der Messung in $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Die Messung der Reindichte wurde für jeden Rohstoff dreifach wiederholt. Betrug die Abweichung einer Einzelmessung vom Mittelwert der drei Messungen mehr als 5 %, wurde die Reindichte des Rohstoffes erneut bestimmt.

3.2. Partikelgrößenanalyse

Die Partikelgrößenverteilung jedes in Tabelle 3.1 aufgeführten Rohstoffes wurde mittels Laserbeugungs-Partikelgrößenanalyse (LBPA) und der Sedimentation von Partikeln im Schwerfeld nach DIN EN 725-5 analysiert [DIN07b]. Die Messungen der Partikelgrößenverteilung durch Sedimentation im Schwerfeld wurde an einem Sedigraphen des Typs SediGraph III der Firma Micromeritics GmbH durchgeführt. Die Messungen mittels LBPA wurden an einem Mastersizer 3000 der Firma Malvern Instruments Ltd durchgeführt. Die zur Messung und Auswertung der Partikelgrößenverteilung verwendete Vorschrift wurde nach dem Regime aus Tabelle 3.2 durchgeführt.

Tab. 3.2.: Regime zur Herstellung von Analysedispersionen zur Partikelgrößenverteilungsmessung.

Schritt	Beschreibung der Tätigkeit
1. Herstellung der Dispersion	5 g \pm 0,1 g trockener und gemahlener Rohstoff werden mit 50 g \pm 0,1 g 0,002 molarer Tetranatriumdiphosphat-Lösung versetzt.
2. Dispergieren	Die hergestellte Mischung aus Rohstoff und Dispersionsmittel wird 30 Minuten im Magnetrührer und weitere 30 Minuten im Ultraschallbad bei 30 °C homogenisiert.
3. Kalibrierung	Die Intensitätskalibrierung wird mit der verwendeten Dispergiermittellösung durchgeführt.
4. Dateneingabe	Alle zur Messung benötigten Parameter (beispielsweise die Reindichte) werden in die Software eingepflegt.
5. Einfüllen	Die Prüfdispersion wird in entsprechender Menge in die Probenzelle eingefüllt und dort weiter dispergiert.
6. Messung	Die Probenflüssigkeit wird vom Gerät in die Messzelle gepumpt und nach den eingegebenen spezifikationen dreifach gemessen.
7. Auswertung	Nach Beendigung der Messung werden die Messdaten aus der Software ausgelesen und über diverse Auswertemodelle beschrieben.

3.2.1. Sedimentation im Schwerfeld

Spährische Partikel sinken bei laminarer Umströmung (bei Kugeln nur bis zu ca. $Re = 0,3$) unter der Einwirkung der Erdschwerkraft. Die Partikel in der Dispersion werden unter Einwirkung der Erdschwerkraft (g) beschleunigt. Mit zunehmender (Sedimentations-)Geschwindigkeit der Partikel in der Dispersion steigt auch die entgegenwirkende Reibungskraft, sodass ein Kräftegleichgewicht für die stationäre Sinkgeschwindigkeit (v_s) formuliert werden kann. Durch Bildung des Kräftegleichgewichtes aus Gleichung 3.2, der Gewichtskraft (unter Berücksichtigung des Auftriebs)

$$F_g = \frac{4 * \pi}{3} * r^3 * (\varrho_p - \varrho_{fl}) * g \quad (3.2)$$

und Gleichung 3.3, dem Reibungsgesetz nach STOKES

$$F_s = 6 * \pi * \eta_{fl} * r * v \quad (3.3)$$

wird die stationäre Sinkgeschwindigkeit nach Gleichung 3.4 berechnet [Jun10, S.192-193].

$$v_s = \frac{2 * r^2 * g * (\varrho_p - \varrho_{fl})}{9 * \eta_{fl}} \quad (3.4)$$

Mit r , dem Partikelradius; ϱ_p der Reindichte des Rohstoffes; ϱ_{fl} der Dichte der Prüfflüssigkeit; g , der Erdbeschleunigung; η_{fl} der Viskosität der Prüfflüssigkeit. Die Messzelle wird zu verschiedenen Höhen und Zeiten mit (weicher) Röntgenstrahlung durchleuchtet. Der Partikelradius aus Gleichung 3.4 ist somit der durch die Geschwindigkeit vorgegebene, gemessene Parameter. Über die Intensitätsschwächung der Röntgenstrahlung nach dem LAMBERT-BEER(-BOUGUER)-Gesetz [Bru11; Har14] aus Gleichung 3.5 kann die Stoffkonzentration zum Zeitpunkt der Messung am Ort der Messzelle und damit der zu messenden Korngröße bestimmt werden.

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\varepsilon * c * l} \quad (3.5)$$

Mit I_0 der Intensität der einstrahlenden Röntgenstrahlung; I die gemessene Intensität hinter der Probe; ε dem Extinktionskoeffizient; c der Konzentration der absorbierenden Substanz in der Flüssigkeit; l der Dicke der Messzelle. Der Quotient aus $\frac{I}{I_0}$ generiert Werte zwischen Null und Eins. Null bedeutet vollständige Absorption und Eins bedeutet keine Absorption. Der Sedigraph wird so kalibriert, dass der Quotient $\frac{I}{I_0}$ der reinen Dispersionsflüssigkeit gleich Eins ist und somit 0 % Absorption entspricht. Die während der Messung auftretende maximale Absorption wird zu $\frac{I}{I_0} = 0$ gesetzt. Alle während der Messung aufgenommenen Intensitätsschwächungen können somit einem Massenanteil der Partikel einer Größe zugeordnet werden und ergeben die Partikelgrößenverteilung (PGV).

3.2.2. Laserbeugungs-Partikelgrößenanalyse

Ein Laserdiffraktometer zur Bestimmung der PGV funktioniert nach folgendem Messprinzip: Eine monochromatische Lichtquelle wird auf ein optisches Linsensystem gerichtet. Dies wiederum weitet den schmalen, monochromatischen Laserstrahl auf, sodass die gesamte Messzelle beleuchtet werden kann. In der Messzelle befindet sich die zu messende Körnung. Die Beugung des Lichtes an Partikeln, die größer als die Wellenlänge des monochromatischen Lichtes sind, wird nach der FRAUNHOFER-Beugung berechnet. Sind die Partikel etwa der Größe der Wellenlänge des Lichtes, wird nach der MIE-Theorie berechnet [Fig04]. Je größer der Durchmesser der Partikel, desto geringer ist die Ablenkung des Lichtes. Die unterschiedlich abgelenkten Strahlungen werden mit einer Fourierlinse gebündelt und auf ein Detektorsystem weitergeleitet. Durch die unterschiedlich abgelenkte Strahlung (Durchmesseräquivalenz) und die winkelabhängi-

ge Intensitätsverteilung des Lichtes wird die PGV errechnet. In Abbildung 3.1 ist ein schematischer Aufbau eines Laserdiffraktometers dargestellt.

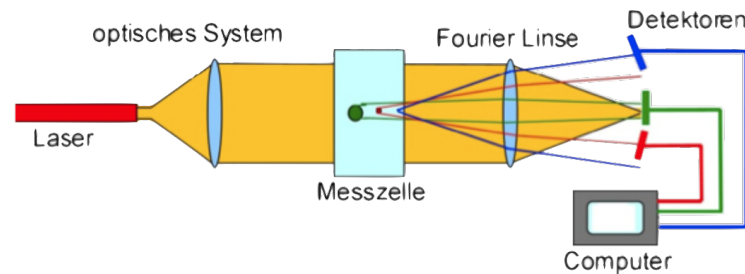


Abb. 3.1.: Aufbau eines Lasergranulometers. Das monochromatische Licht wird über ein optisches Linsensystem geweitet und an den Partikeln in der Messzelle gebeugt. Die gebeugte Strahlung wird über eine Fourier-Linse an ein Detektorsystem weitergeleitet. Die Software errechnet über die Intensitätsschwächung und der Beugung die PGV. Nach R. H. MÜLLER, [MTS96]

3.3. Spezifische Oberfläche

Die massebezogene, spezifische Oberfläche der verwendeten Rohstoffe wurde mit dem Gasadsorptionsverfahren aus DIN ISO 9277 ermittelt [DIN14] und nach Gleichung 3.6 von BRUNAUER, EMMETT und TELLER ausgewertet. Ein Gramm der Rohstoffprobe wurde bei einer Temperatur von 200 °C und im Vakuum (Enddruck 1 Pa) für zwölf Stunden in einer Messbürette entgast. Dieser Schritt entfernt die physisorbierten Gruppen und schafft die Grundbedingungen zur Adsorption eines Gases (Sorptiv) auf der äußeren und inneren Oberfläche. Anschließend wurde die Rohstoffmasse nach der Entgasung erneut gemessen, da die spezifische Oberfläche auf die Masse der entgasten Probe zu beziehen ist. Als Messgas kam Stickstoff zum Einsatz. Stickstoff hat einen spezifischen Oberflächenbedarf bei 77 K von 0,162 nm² pro Molekül. Anschließend wurde die evakuierte Probe mit flüssigem Stickstoff (63,05 - 77,15 K) auf Messtemperatur gekühlt. Mit Erreichen der Temperaturkonstanz des Rohstoffes in der Bürette wird sukzessive gasförmiger Stickstoff durch ein Ventil in die Bürette eingeleitet. Das zugeführte Gas adsorbiert teilweise an der Pulveroberfläche (Sorbens). Aus dem zugeführten Gasvolumen, der Temperatur und dem Druck kann die an der Probenoberfläche adsorbierte Gasmenge errechnet werden. Durch weiteres Einleiten von Stickstoff werden weitere Messpunkte (Druck gegen den Sättigungsdampfdruck) für die Ermittlung der Steigung ($\frac{c-1}{v_m*c}$) und des Achsenabschnittes ($\frac{1}{v_m*c}$) der umgeformten BET-Funktion (Gleichung 3.7) bestimmt. Die spezifische Oberfläche wurde doppelt bestimmt. Der Korrelationskoeffizient der Regressionsgeraden, schematisch in Abbildung 3.2 darge-

stellt, betrug bei jeder Messung $> 0,999$.

$$v_{\text{adsorbiert}} = \frac{v_m * c * p}{(p_0 - p) \left[1 + (c - 1) \frac{p}{p_0} \right]} \quad (3.6)$$

$$\frac{p}{c * (p_0 - 1)} = \frac{1}{v_m * c} + \frac{c - 1}{v_m * c} * \frac{p}{p_0} \quad (3.7)$$

Mit $v_{\text{adsorbiert}}$ dem adsorbierten Volumen; p dem Druck; v_m dem adsorbierten Volumen einer monomolekularen Schicht; p_0 dem Sättigungsdampfdruck, c dem BET-Parameter.

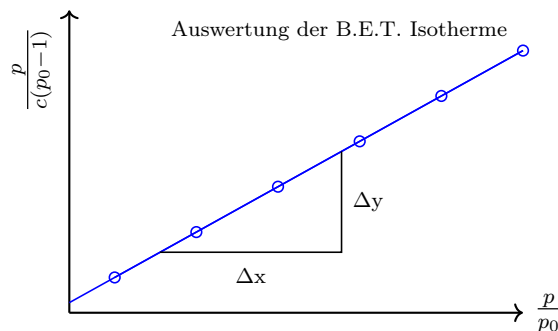


Abb. 3.2.: Schematische Darstellung eines BET-Diagramms zur Ermittlung des Ordinatenabschnittes und der Steigung. Somit können die unbekannten Variablen der Gleichung 3.7 bestimmt werden.

Die Messungen der spezifischen Oberfläche wurden an einem Gemini II 2370 s/n der Firma Micromeritics GmbH durchgeführt.

3.4. Bestimmung der löslichen Salze

Die Bestimmung der löslichen Salze erfolgte im Elutionsverfahren nach DIN 38414-4 (im Dezember 2015 zurückgezogen). Die Elemente Kalzium, Magnesium, Natrium und Kalium wurden mittels optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (Firma Varian Medical Systems Inc. des Typs 720-ES) in Anlehnung an DIN EN ISO 11885 quantifiziert. Die Anionen, Sulfat und Chlorid, wurden mittels Ionenchromatographie (Firma Thermo Fisher Scientific Inc., Modell DX120) nach DIN EN ISO 10304-1 quantifiziert. Die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit des Eluates erfolgte nach DIN EN 27888 und die Bestimmung des pH-Wertes nach DIN EN ISO 10523 [DIN84; DIN09b; DIN09a; DIN93; DIN12a].

3.5. Kationenaustauschkapazität

Die Kationenaustauschkapazität (KAK) ist eine Kenngröße für die Menge an positiv geladenen, austauschbaren Ionen des Tonminerals. Die austauschfähigen (Kat-)Ionen des Rohstoffes werden in einer Lösung gegen Ionen ausgetauscht. Die KAK wurde mittels der Kupfer-Triethylentetramin (TETA)-Methode ermittelt. Diese Methode erlaubt die Bestimmung der KAK mittels photometrischer Konzentrationsbestimmung. Hierzu wurden ≥ 100 mg mit 10 ml vollentsalztem Wasser in ein Zentrifugenröhrchen eingebracht. Anschließend 5 ml $0,01 \text{ mol l}^{-1}$ Cu(II)-TETA Lösung zugegeben, zwei Stunden geschüttelt und zehn Minuten bei 4500 min^{-1} zentrifugiert. Die überstehende Lösung wurde mit einer Pasteurpipette abgezogen und der Messküvette zur photometrischen Bestimmung (Firma: Analytik Jena AG, Modell: Photometer Specord) zugeführt. Die Kationenaustauschkapazität wurde nach Gleichung 3.8 berechnet [Sca02, S.102].

$$KAK = \frac{(E_b - E_m) * 100}{E_b} \quad (3.8)$$

Mit E_b der Extinktion¹⁴ der Referenzlösung und E_m der Extinktion der zentrifugierten Lösung.

3.6. Röntgenfluoreszenzanalyse

Die chemische Zusammensetzung der Rohstoffe wurde mit der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) nach DIN 51001 für oxidische Roh- und Werkstoffe bestimmt. Zur Analyse wurden Schmelztabletten aus dem Rohstoff und $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ hergestellt [DIN03]. Der benötigte Glühverlust wurde bei 1050°C an separaten Teilproben (doppelbestimmt) ermittelt. In dieser Arbeit wurde ein wellenlängendispersives Röntgenfluoreszenzspektrometer (WDRFA) der Firma Bruker AXS Advanced X-ray Solutions GmbH des Typs S8-Tiger verwendet. Die Messung basiert auf dem Phänomen der Fluoreszenz¹⁵. Ist die Energie der anregenden Strahlung größer als die Bindungsenergie eines Elektrons in der (K-)Schale des Bohrschen Atommodells, verlässt das Elektron die Atomhülle. Die so entstandene Leerstelle wird von einem Elektron einer weiter außen liegenden Schale besetzt. Die dadurch freiwerdende, für jedes Element charakteristische Energie in Form von Röntgenfluoreszenzstrahlung entspricht der Differenz der Bindungsenergien der springenden Elektronen [HW13].

¹⁴Abschwächung der Strahlung

¹⁵Emission von Licht nach Anregung

3.7. Röntgenbeugungsanalyse

Der Mineralbestand der Rohstoffe aus Tabelle 3.1 wurde qualitativ und halbquantitativ mit der Methode der Röntgen-Pulverdiffraktometrie (XRPD) untersucht. Die Herstellung der Proben für die XRPD erfolgte mit gemahlenen Rohstoffpulvern. Diese wurden in eine zylindrische Form gefüllt, verteilt, geglättet und der Überstand mit einem Spatel entfernt. Der so entstandene Pulverprüfling wurde in den Probenträger eingespannt und in dem XRPD, der Firma PANalytical B.V. des Typs X'Pert³ Powder, hinsichtlich der Gitterparameter untersucht. Der Röntgendiffraktometrie wird die Bragg-Gleichung (Gleichung 3.9) zugrundegelegt.

$$n * \lambda = 2 * D_{hkl} * \sin(\Theta) \quad (3.9)$$

Röntgenstrahlung I_0 einer Wellenlänge λ wird im Winkel Θ auf die Pulverprobe gerichtet. Trifft der Strahl auf Gitterebenen, beschrieben durch die Millerschen Indizes (h, k, l) , dann tritt unter dem Winkel 2Θ der gebeugte Strahl (I) aus. Jede Netzebenenschar des Gitterebenenabstandes D ergibt einen Röntgenreflex 1.Ordnung beziehungsweise n -Reflexe höherer Ordnung. Die reflektierten Wellen können nur dann in Phase schwingen, wenn der Weglängenunterschied ($2 * D_{hkl} * \sin(\Theta)$) ein ganzzahliges Vielfaches (n) der Wellenlänge beträgt. Ist dies nicht der Fall, löschen sich die Wellen gegenseitig aus. Abbildung 3.3 stellt eine geometrische Veranschaulichung der Braggschen Interferenzbedingung dar [Kri13; MZ14].

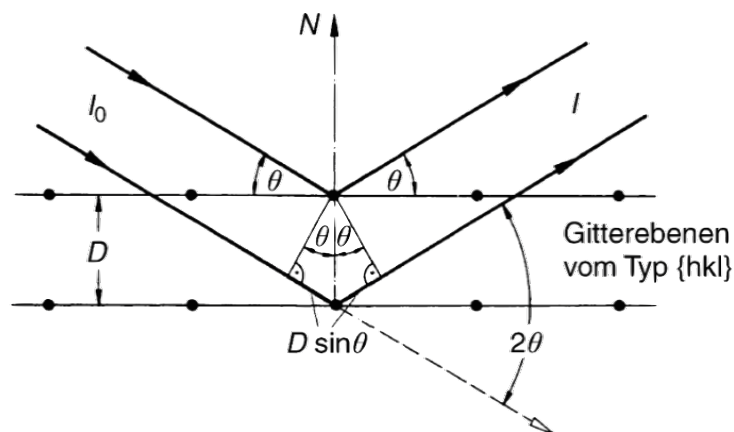


Abb. 3.3.: Geometrische Veranschaulichung der Braggschen Interferenzbedingung. Die an verschiedenen Netzebenen eines Kristall reflektierten Strahlen erzeugen nur dann konstruktive Interferenz, wenn der Weglängenunterschied $2 * D * \sin(\Theta)$ ein ganzzahliges Vielfaches von λ beträgt. Nach MACHERAUCH und KRISCHNER [MZ14; Kri13]

Während der Messung des Rohstoffes wird der Winkel $2 * \Theta$ durch das Analysegerät verändert (Goniometerbetrieb). Somit sind die Variablen zur Berechnung des Netzebenenabstandes nach Gleichung 3.9 bekannt. Die nach dieser Methode erzeugten Röntgen-

diffraktogramme werden mit Hilfe der Software HighScore Plus [DSB⁺14] und aktuellen Datenbanken hinsichtlich des Mineralbestandes ausgewertet.

4. Experimentelle Methodik

Dieses Kapitel dient der Beschreibung der durchgeführten Arbeiten und Entwicklungen.

4.1. Normative Mineralphasenanalyse

Die im Rohstoff enthaltenen Mineralphasen wurde qualitativ und halbquantitativ mit der XRPD, beschrieben in Abschnitt 3.7, bestimmt. Quantitative Mineralphasenanalysen, die ausschließlich auf dem Verfahren der Röntgenbeugung basieren, unterliegen hohen Standardabweichungen. Ist der Anteil eines Minerals hoch (über 20 %), dann wird eine Genauigkeit des Mineralanteils mit $\pm 10\%$ angegeben [RM97, S.299]. Die Hauptprobleme bei der quantitativen, röntgendiffraktometrischen Phasenanalyse von Gesteinen und Mineralgemischen sind [RM97; JL13]:

- Korngrößeneffekte,
- Textureffekte,
- Anteile an amorphen Phasen,
- Fehlordnungen und Gitterdefekte,
- Überlagerung der Interferenzpeaks durch andere in der Probe enthaltenen Minerale und
- Eignung des Standards.

Daher wurde in dieser Arbeit eine Kombination aus XRPD und CIPW-Normberechnung zur Bestimmung des Mineralphasenanteiles angewandt [BO92]. Die stöchiometrische Zusammensetzung der Mineralphasen wurden dem Fitting der von der Software ausgewerteten Röntgendiffraktogrammen entnommen und die Mineralphasenkonzentration mittels der RFA-Daten berechnet. Im ersten Schritt wurden die Massenanteile an alkali- und erdalkaliführenden Mineralen nach Gleichung 4.1 und den darin enthaltenen Anteilen an Al_2O_3 und SiO_2 nach Gleichung 4.2 und 4.3 berechnet.

$$c_{(a,e,Min)} = \frac{M_{(ges)}}{M_{(a,e)}} * m_{(a,e)} \quad (4.1)$$

$$c_{(Al_2O_3,a,e,Min)} = \frac{x_1 * M_{(Al_2O_3)}}{M_{(ges)}} * c_{(a,e,Min)} \quad (4.2)$$

$$c_{(SiO_2,a,e,Min)} = \frac{x_2 * M_{(SiO_2)}}{M_{(ges)}} * c_{(a,e,Min)} \quad (4.3)$$

Mit $M_{(ges)}$, der molaren Masse des ermittelten Minerals, $M_{(a,e)}$ der molaren Masse des Alkali-/Erdalkalioxids, $m_{(a,e)}$ Massenanteil des Alkali-/Erdalkalioxids aus der RFA, $c_{(a,e,Min)}$ dem Massenanteil des alkali-/erdalkaliführenden Minerals im Rohstoff, $c_{(Al_2O_3,a,e,Min)}$ dem Al_2O_3 -Massenanteil in $c_{(a,e,Min)}$, $c_{(SiO_2,a,e,Min)}$ dem SiO_2 -Massenanteil in $c_{(a,e,Min)}$, x_1 dem stöchiometrischen Anteil an Al_2O_3 in $c_{(a,e,Min)}$, x_2 dem stöchiometrischen Anteil an SiO_2 in $c_{(a,e,Min)}$. Die Massenanteile $c_{(Al_2O_3,a,e,Min)}$ und $c_{(SiO_2,a,e,Min)}$ wurden von den jeweiligen Masseanteilen der RFA-Analyse subtrahiert. Anschließend wurde der Kaolinitanteil nach Gleichung 4.4 berechnet.

$$c_{(Kaolinit)} = \frac{M_{(ges)}}{M_{(Al_2O_3)}} * m_{(Al_2O_3)} \quad (4.4)$$

Mit $M_{(Al_2O_3)}$ der molaren Masse von Al_2O_3 und $m_{(Al_2O_3)}$ dem Massenanteil an Al_2O_3 nach der Subtraktion des Anteiles $c_{(Al_2O_3,a,e,Min)}$ von dem Al_2O_3 -Anteil aus der RFA. Der SiO_2 -Anteil der RFA wird erneut um den Anteil des im Mineral (Kaolinit) enthaltenen SiO_2 -Anteiles nach Gleichung 4.5 reduziert.

$$c_{(SiO_2,Kaolinit)} = \frac{2 * M_{(SiO_2)}}{M_{(Kaolinit)}} * c_{(Kaolinit)} \quad (4.5)$$

Mit $M_{(SiO_2)}$ der molaren Masse von SiO_2 und $M_{(Kaolinit)}$ der molaren Masse von Kaolinit. Die Restkonzentration an SiO_2 wird dem Mineral Quarz gleichgesetzt. Der Massenanteil der TiO_2 -Modifikationen wurde direkt aus der RFA entnommen. Die berechneten Mineralphasenanteile der Rohstoffe sind im Abschnitt 8.1.4, Tabelle 8.2 aufgeführt. Abbildung 4.1 veranschaulicht die Schrittfolge der Berechnungen.

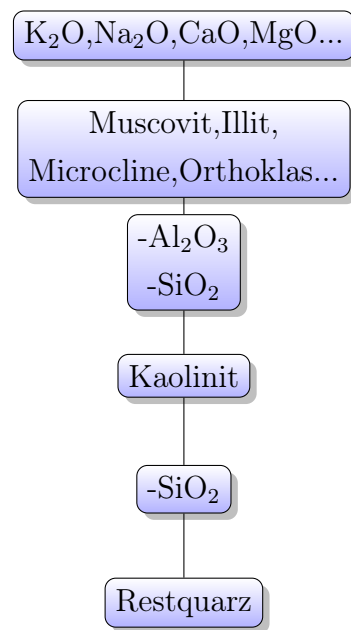


Abb. 4.1.: Reihenfolge der Mineralphasenberechnung. Berechnung der (erd-)alkaliführenden Minerale und Abzug derer Anteile an Al_2O_3 und SiO_2 . Neuer Al_2O_3 -Anteil dient der Berechnung von Kaolinit. SiO_2 -Anteil wird erneut durch die Verwendung im Kaolinit reduziert. Verbleibender SiO_2 -Anteil entspricht dem Quarzgehalt des Rohstoffes.

4.2. Berechnung der Partikelgrößenverteilung

Die Partikelgrößenverteilung hat hohen Einfluss auf die rheologischen Eigenschaften. Die Betrachtung der Messergebnisse, die nach Abschnitt 3.2 gemessen wurden, ermöglicht eine qualitative Einschätzung der Partikelgrößenverteilung. Aufgrund der Sphärizitätsannahme der Partikel und der begrenzten Auflösung hin zu kleinsten Partikelgrößen werden Modelle zur Korrektur, Extrapolation und Parameterbestimmung für quantitative Vergleiche angewandt. In den Unterabschnitten 4.2.1 und 4.2.2 werden das DINGER und FUNK-Modell und das RRSB-Modell zur Parameterbildung nach der PGV-Messung beschrieben.

4.2.1. Auswertung nach Dinger und Funk

Ein für die Silikatkeramik etabliertes Modell ist die Partikelgrößenverteilung nach DINGER und FUNK in Gleichung 2.3. Durch Kombination der spezifischen Oberfläche, der Reindichte und von Skalenfaktoren (SFen), welche die Oberflächenabweichung von der Sphärizität ausdrücken, kann der mittlere Partikelabstand in der Dispersion [Inter Particle Spacing (IPS)], der Drängungsindex der Partikel [Particle Crowding Index (PCI)], und die Packungsdichte ausgedrückt werden [DF97; Din01]. Die in dieser Arbeit durchgeführten Schritte werden im Folgenden näher beschrieben. Zur Berech-

nung des SFs wurde das Einheitsvolumen einer Kugel (Gleichung 4.6) dem Einheitsvolumen eines Hexagons (Gleichung 4.7) gleichgesetzt und der Quotient aus hexagonaler Oberfläche (Gleichung 4.9) und Oberfläche des sphärischen Körpers (Gleichung 4.8) zu Gleichung 4.10 gebildet.

$$V_{(Sph)} = \frac{4}{3} * \pi * r^3 \quad (4.6)$$

Mit r, dem Sphärenradius.

$$V_{(Hex)} = 3 * \sqrt{3} * \frac{a^3}{AV} \quad (4.7)$$

Mit a, der Seitenlänge des regelmäßigen Sechsecks, AV, dem Aspektverhältnis $\frac{a}{h}$ und h, der Dicke des Tonmineral (TM)-Plättchens.

$$A_{(Sph,OF)} = 4 * \pi * r^2 \quad (4.8)$$

$$A_{(Hex,OF)} = 3 * \sqrt{3} * a^2 + \frac{6 * a^2}{AV} \quad (4.9)$$

$$SF = \frac{3 * \sqrt{3} * a^2 + \frac{6 * a^2}{AV}}{4 * \pi * r^2} \quad (4.10)$$

Durch Umstellung der Gleichungen 4.6 und 4.7 nach r und a und Einsetzen in Gleichung 4.10 entsteht der funktionelle Zusammenhang nach Gleichung 4.11, welche den SF ausschließlich in Abhängigkeit vom Aspektverhältnis der hexagonalen Kaolinmineralplättchen angibt. Da $V_{Sph} = V_{hex}$ ist, entfällt der Volumenterm in Gleichung 4.11.

$$SF = \frac{5,196 * \left(\frac{AV}{5,196} \right)^{\frac{2}{3}} + 6 * \left[\frac{\left(\frac{AV}{5,196} \right)^{\frac{2}{3}}}{AV} \right]}{4 * \pi * \left(\frac{3}{4 * \pi} \right)^{\frac{2}{3}}} \quad (4.11)$$

Die rohstoffspezifischen Aspektverhältnisse wurden an REM-Aufnahmen der Rohstoffpulver bestimmt. Von jedem Rohstoffpulver wurden mindestens fünf Aufnahmen an unterschiedlichen Stellen erstellt. Die Vermessung der TM-Partikel erfolgte unter Zuhilfenahme der wissenschaftlichen Open source Software „ImageJ“. Die Pixelzahl der Maßbalkenbreite wurde durch die Längenangabe des Maßbalkens definiert, sodass (je nach Vergrößerung) etwa 50 Pixel 1 µm entsprechen. Nach der Definition des Pixel/Distanz-Verhältnisses wurde an jedem geeigneten Partikel (30 pro Rohstoff) mittels Diagonalenvermessung (mindestens 15/Partikel) der mittlere Partikeldurchmesser bestimmt. Die Partikeldicke wurde mit der gleichen Vorgehensweise ebenfalls an 30 Partikeln, allerdings mit mindestens drei Messungen pro Partikel, bestimmt. Das Aspektverhältnis der Partikel im Rohstoff wurde in diesem Schritt über das arithmetische Mittel nach

Gleichung 4.12 berechnet.

$$AV_{Partikel} = \frac{\left(\sum_{i=1}^n l_i * \frac{1}{n} \right)}{\left(\sum_{i=1}^n h_i * \frac{1}{n} \right)} \quad (4.12)$$

Mit n , der Anzahl an Messungen, l , der diagonalen Distanz und h , der Höhe. Die Qualität der Verteilung der PGV wurde aus der Steigung der logarithmierten Durchgangssummenkurve des jeweiligen Rohstoffes zwischen $10 \mu\text{m}$ - $1 \mu\text{m}$ nach Gleichung 2.2 berechnet [DF97]. Für die Extrapolation zur Berechnung der erweiterten Durchgangssummenkurve wurde der Bereich zwischen $0,1 \mu\text{m}$ - $1 \mu\text{m}$ aufgrund der exakteren Kurvenanpassung gewählt. Nach der Berechnung des Steigungsparameters m , der Bestimmung des Achsenabschnittes und des Skalenfaktors wurde die neue theoretische Durchgangssumme der um $\sqrt[12]{2}$ reduzierten Kornklasse errechnet. Die Partikelgrößenverteilung ist dann vollständig extrapoliert, wenn die im Rohstoff enthaltene volumetrische Oberfläche (Gleichung 4.14) gleich der Summe der errechneten volumetrischen Oberfläche (Gleichung 4.15) der PGV ist. Dazu wird die sphärenäquivalente Oberfläche des Partikeldurchmessers jeder Kornklasse nach Gleichung 4.8 berechnet (in m^2), mit der Partikelanzahl (Gleichung 4.13) in einem Kubikzentimeter der Kornklasse und dem Skalenfaktor ($\leq 10 \mu\text{m}$) multipliziert.

$$n_{(Partikel)} = \frac{V_{relHäuf}}{100 * V_{KK}} \quad (4.13)$$

Mit $V_{relHäuf}$, dem Anteil der Kornklasse an der Gesamtverteilung in %, $V_{KK}=V_{(Sph)}$ dem Sphärenvolumen des Partikeldurchmessers der Kornklasse nach Gleichung 4.6.

$$VSA_{(Rohstoff)} = SSA * \rho_{(Reindichte)} \quad (4.14)$$

Mit SSA , der spezifischen Oberfläche der Pulverprobe und $\rho_{(Reindichte)}$ der Reindichte des Rohstoffpulvers.

$$VSA_{(KK)} = n_{(Partikel)} * A_{(Sph,OF)} * SF \quad (4.15)$$

Der PCI gibt die Anzahl an Partikeln pro Kubikzentimeter Rohstoff in einem Korngrößenbereich an und ermöglicht somit die Relation der Partikelkonzentrationen unterschiedlicher Rohstoffe zueinander. Der PCI wird nach Gleichung 4.16 berechnet.

$$PCI = \sum_{i=d}^x n_{(Partikel)} \quad (4.16)$$

Zur Berechnung des mittleren Abstandes der Partikel in einer Suspension (IPS) wird die erwartete Mindestporosität für eine PGV (Gleichung 4.17), der Volumenanteil an Feststoff in der Suspension, die spezifische Oberfläche und die Reindichte in den funktionellen Zusammenhang nach DINGER und FUNK in Gleichung 4.18 gebracht.

$$P_{(min)} = 40\% * \left(1 - \frac{1}{V_{(s,max)}}\right) \quad (4.17)$$

Mit $V_{(s,max)}$ dem maximalen scheinbaren Volumen.

$$IPS = \frac{2}{VSA} \left[\frac{1}{VA} - \frac{1}{(1 - P_{(min)})} \right] \quad (4.18)$$

Mit VA, dem volumetrischen Feststoffanteil in der Suspension.

4.2.2. Das RRSB-Modell

Die Auswertung der PGV erfolgt, unter anderem für Druckgussversätze in der Silikatkeramik, nach dem Modell von ROSIN, RAMMLER, SPERLING und BENNETT (RRSB). Diese Methode erlaubt die Berechnung der charakteristischen Kenngröße, n, die ein Maß für Kornpackung darstellt [Kol04]. darüber hinaus ist die Bestimmung der massebezogenen Oberfläche nach DIN 66145 möglich. Die so errechneten Oberflächen sind allerdings kein Ersatz für die Bestimmung der spezifischen Oberfläche durch Gasadsorptionsverfahren (Abschnitt 3.3) [DIN76]. Die RRSB-Funktion, dargestellt in Gleichung 4.19, wird durch doppelte Logarithmierung (Basis:dekadisch und e) in die Form einer linearen Gleichung ($y = m * x + b$) zu Gleichung 4.20 geändert [SKTL15].

$$D_{(d)} = 1 - \exp \left[- \left(\frac{d}{d'} \right)^n \right] \quad (4.19)$$

Mit $D_{(d)}$, dem Summendurchgangswert der Partikelgröße, d, dem Partikeldurchmesser als Spährenequivalent, d' , dem Partikeldurchmesser bei 63,2% Summendurchgang und n, dem Packungsfaktor.

$$\lg \left[\ln \left(\frac{1}{1 - D} \right) \right] = n * \lg(d) - n * \lg(d') \quad (4.20)$$

Durch Überführung der RRSB-Verteilungsfunktion in die Form einer linearen Gleichung kann der Parameter n als Steigung m der Geradengleichung errechnet werden. Der Parameter d' wird nach der Bestimmung des Achsenabschnittes, b, zu $10^{-(\frac{b}{n})}$ errechnet. Die Berechnung der volumenbezogenen Oberfläche des Rohstoffes erfolgt nach

Gleichung 4.21.

$$S_v = \frac{SF * S_{Kennzahl}}{d'} \quad (4.21)$$

Mit $S_{Kennzahl}$ der dimensionslosen Oberflächenkennzahl¹⁶ und SF, dem Skalenfaktor aus Gleichung 4.11 des betreffenden Rohstoffes. Durch Division der volumenbezogenen Oberfläche durch die Reindichte aus Gleichung 3.1 wird die massenbezogene Oberfläche nach Gleichung 4.22 errechnet.

$$S_m = \frac{S_v}{\rho} \quad (4.22)$$

4.3. Herstellung der Dispersionen

Die in dieser Arbeit erstellten Dispersionen wurden wie folgt hergestellt:

Die im Rohstoff enthaltene Restfeuchtigkeit wurde mit einer Halogenwaage der Firma KERN und SOHN GmbH des Modells DBS auf 0,01 m% bestimmt. Hierzu wurden ≥ 6 g Rohstoff bei 140 °C bis zur Massenkonstanz getrocknet. Anschließend wurden die Anteile des Rohstoffes, des Verflüssigers und des Wassers zu einem Versatz berechnet. Jede Suspension enthielt 500 g Trockensubstanz des Rohstoffes. Die Einwaage des Rohstoffes wurde nach Gleichung 4.23 berechnet.

$$m_{Tonsubstanz} = \frac{m_{trocken}}{(1 - f)} \quad (4.23)$$

Mit $m_{trocken} = 500$ g Trockensubstanz, f der Restfeuchte des Rohstoffes in Dezimalschreibweise. Der Anteil an deionisiertem und demineralisiertem Wasser wurde nach Gleichung 4.24 berechnet.

$$m_{H_2O} = \frac{m_{Tonsubstanz} * (1 - x)}{x} - (m_{Tonsubstanz} - m_{trocken}) \quad (4.24)$$

Mit x , dem dezimalen Feststoffanteil. Die Verflüssigermenge wurde prozentual auf die Masse des Tonrohstoffes berechnet. Zunächst wurde das vollentsalzte Wasser auf $\pm 0,01$ g eingewogen, der Verflüssigeranteil auf $\pm 0,0001$ g genau hinzugefügt und fünf Minuten bei einer Umfangsgeschwindigkeit von $0,34 \text{ m s}^{-1}$ des Rührers in einem 2 L fassenden Messbecher dispergiert. Der Feststoff wurde anschließend auf $\pm 0,01$ g abgewogen und innerhalb von zehn Minuten unter Anpassung der zur Dispergierung mindestens notwendigen Umfangsgeschwindigkeit ($1,19 \text{ m s}^{-1}$ bis $3,4 \text{ m s}^{-1}$) dem Wasser/Verflüssiger-Gemisch zugeführt. Während einer einstündigen Homogenisierungszeit mit einem Lenart Scheibenrührer ($d=65$ mm) und angeschlossener 24-stündigen Standzeit wurde die Rohstoffdispersion mit einem feuchten Schwammtuch und Aluminiumfolie zur Reduktion des Wasserverlustes durch Verdunstung bedeckt. Im Anschluss an die Standzeit,

¹⁶dem Randmaßstab des RRSB-Netzes oder einer Datenbank zu entnehmen.

die dem Austausch von Kationen und der Ausbildung des vollen Wirkumfangs des Verflüssigers dient, wurde die Dispersion 30 Minuten homogenisiert und der tatsächliche Wassergehalt in der Feuchtwage bei 140 °C bestimmt. Die Toleranz des realen Wassergehaltes der Suspension wurde auf $\pm 0,1 \text{ m\%}$ gesetzt. Ein zu hoher Wassergehalt wurde nach Rohstoffzugabe und anschließender 30 minütiger Homogenisierung erneut in der o. a. Halogenwaage kontrolliert. Zu hohe Feststoffanteile wurden durch Zugabe von deionisiertem Wasser reduziert, 30 Minuten homogenisiert und anschließend erneut auf den korrekten Feststoffgehalt geprüft.

4.4. Rheologische Untersuchungen

Die in dieser Arbeit erstellten Dispersionen wurden jeweils belastungs- und zeitabhängig, rotationsrheologisch und isotherm bei 30 °C charakterisiert.

4.4.1. Das Malvern Kinexus pro+

Das Malvern Kinexus Pro+ ist ein Forschungsrheometer und auf die rheologische Charakterisierung von Dispersionen und anderen komplexen Flüssigkeiten ausgerichtet. Es kann scherraten-, schubspannungs- und deformationsgesteuert betrieben werden und erlaubt daher eine Vielzahl von rheologischen Charakterisierungen. Aufgrund der Lagerung der gesamten Antriebs- und Messstrangs durch Druckluft kann reibungsarm und präzise gemessen werden. Um die Dispersionen zu temperieren, wird ein Peltier-element eingesetzt. Die Temperaturlösung ist auf 0,01 K genau und stellt somit die isotherme Messbedingung sicher. Die Messbereiche des Rheometers Kinexus Pro+ sind in Tabelle 4.1 aufgeführt.

Tab. 4.1.: Messgrößen und Spezifikationen des Forschungsrheometers Malvern Kinexus Pro+.

Messgröße	Spezifikation
Drehmomentbereich	10 nN m - 200 mN m (scherraten- und schubspannungsgesteuert)
Drehmomentauflösung	0,1 nN m
Positionsauflösung	< 10 nrad
Winkelgeschwindigkeit	10 nrad s ⁻¹ - 500 rad s ⁻¹
Messspalteinstellung (vertikal)	0,1 µm über den gesamten Hubbereich des Liftes (230 mm)
Temperaturauflösung	0,01 K
Trägheitsmoment des Motors	13 mg m ²

Alle in dieser Arbeit gemessenen Dispersionen liegen in den Spezifikationen des beschriebenen Rheometers.

4.4.2. Messmethode zur Bestimmung der Zeitabhängigkeit

Das zeitabhängige Verhalten und die rheometrischen Messmöglichkeiten von Dispersionen werden in Abschnitt 2.2.4 beschrieben. Die Phasen des Sprungversuches aus Abbildung 2.15 a) können mit modernen Hochleistungsrheometern unterschiedlich belastet werden. Neben dem in Abschnitt 2.2.4 beschriebenen, rein rotatorischen Messvorgang können auch Sprungversuche mit drei Oszillationsabschnitten oder einer Kombination aus Oszillation und Rotation erstellt werden [Met10]. Aufgrund der Notwendigkeit von weiteren vorzuschaltenden Messungen der Tonmineraldispersionen hinsichtlich der Lage des linear-viskoelastischen-Bereich (LVE-B) und der anschließend notwendigen Neubefüllung des Messsystemes wurde in dieser Arbeit die rotationsrheometrische Messung des Sprungversuches vorgezogen. Das verwendete Messregime zur Messung des Sprungversuches ist in Tabelle 4.2 aufgelistet.

Tab. 4.2.: Rotationsrheometrisches Messregime für den Sprungversuch zur Ermittlung des zeitabhängigen Verhaltens von Tonmineralsuspensionen.

Rotation	1.Abschnitt Vorscherung	2. Abschnitt low-shear- Abschnitt	3. Abschnitt high-shear- Abschnitt	4. Abschnitt Strukturauf- bau
Scherrate in s^{-1}	0,1	0,1	150	0,1
Messpunkte	0	100	40	200
Abschnitts- dauer in s	600	600	240	1200

Aufgrund der Notwendigkeit von mindestens einer weiteren vorgeschalteten Messung zur Bestimmung des LVE-B's im Amplituden-Test, der in Tabelle 2.1 aufgeführten Nachteile des für Oszillationsversuche bevorzugten Platte/Platte MS's wurden die Ruheabschnitte und der Belastungsabschnitt in dieser Arbeit rotationsrheometrisch nach dem in Tabelle 4.2 aufgeführten Messregime gemessen.

4.4.3. Messmethode zur Bestimmung der Belastungsabhängigkeit

Das belastungsabhängige Fließverhalten wurde, anders als in Abschnitt 2.2.4 beschrieben, gemessen. In Abbildung 4.2 und Tabelle 4.3 wird das für diese Anwendung entwickelte Messregime dargestellt und aufgeführt.

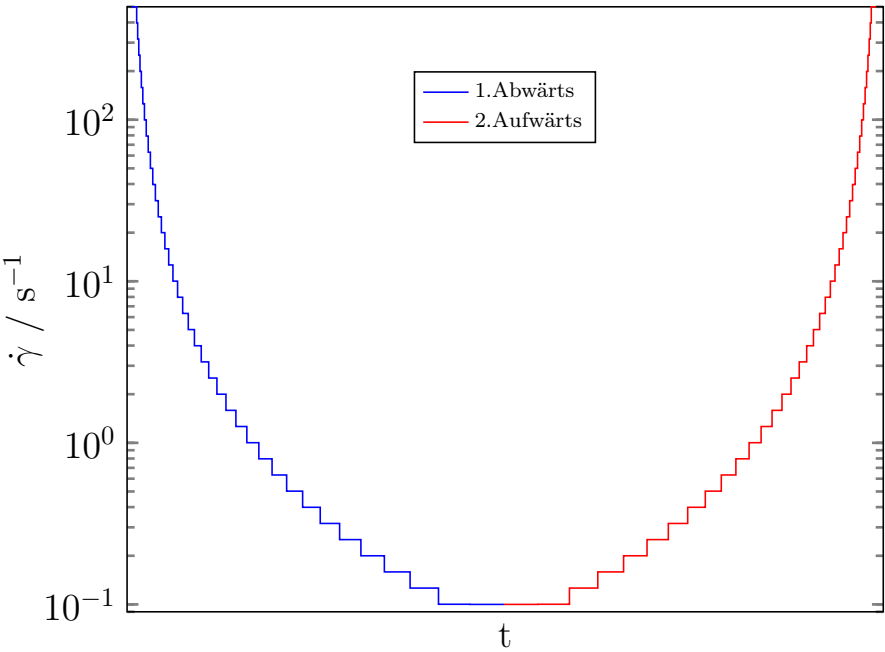


Abb. 4.2.: Profil der Scherratenrampe zur Messung des belastungsabhängigen Fließverhaltens der Tonmineraldispersionen in dieser Arbeit.

Tab. 4.3.: Tabellarische Darstellung des in dieser Arbeit entwickelten Messregimes der Scherratenrampe zur Messung des belastungsabhängigen Fließverhaltens von Tonmineraldispersionen.

Scherratenrampe	1.Temperaturausgleich	2.Abwärts	3.Aufwärts
Scherrate in s^{-1}	20	500-0,1	0,1-500
Messpunkte	0	40	40
Abschnittsdauer in s	600	variabel	variabel
Scherratenstufe	konstant	logarithmisch	logarithmisch
Messpunktdauer	konstant	variabel, max. 600 s	variabel, max. 600 s
Gleichgewichtszustand	Temp. $\pm 0,01$ K	$\tau \pm 1,5\%$ und 10 s Integrationszeit	$\tau \pm 1,5\%$ und 10 s Integrationszeit

Das Messregime aus Abbildung 4.2 wurde im Vergleich zur Standardmessung, dargestellt in Abbildung 2.14, in den letzten beiden Messabschnitten getauscht. Aufgrund der Hystereseerscheinung beim Fließverhalten [JL13, S.125] von Tonmineraldispersionen muss ein einheitlicher struktureller Grundzustand zu Beginn der Messung vorliegen. Um einen einheitlichen Zustand gewährleisten zu können, wird mit der Hochscherrate von 500 s^{-1} und folgend mit der Reduktion der Scherrate begonnen. Beim Einguss der Tonmineraldispersion entstehen durch die undefinierten Vorbelastungen der Dispersion unterschiedliche, unbekannte Ausprägungen des strukturellen Grundzustandes. Durch die Hochscherraten-Belastung zum Beginn der Messung werden die interpartikulären Verbindungen aufgebrochen, ein einheitlicher Grundzustand hergestellt und durch das sukzessive Reduzieren der Scherrate ein struktureller Grundzustand für den dritten Abschnitt aus Tabelle 4.3 hergestellt. Ein weiterer Vorteil dieser Methode ist die Möglichkeit des Aufsteigens von eventuell eingebrachter Luft bei niedriger Viskosität. Dies führt zu einer Reduktion der möglichen Fehler während der Messung.

4.5. Auswertung des Sprungversuches

Die Auswertung der Sprungversuche erfolgte nach den in Abschnitt 2.2.4 beschriebenen, konventionellen Methoden und einer in dieser Arbeit entwickelten, neuartigen Methode zur Beschreibung der Zeitabhängigkeit. Die konventionellen Methoden (Thixotropie-Index (TI), struktureller-Wiederaufbau-Index (SWI), gesamt-Thixotropiezeit, relative-Thixotropiezeit [Met10]) wurden nach den in den Gleichungen 4.25 und 4.26 beschriebenen funktionellen Zusammenhängen ausgewertet [Met10].

$$TI = \frac{(\eta_L - \eta_H)}{t_R} \quad (4.25)$$

$$SWI = \lg(\eta_L) - \lg(\eta_H) \quad (4.26)$$

Mit η_L , dem Viskositätswert im vierten Abschnitt aus Tabelle 4.2 nach einer Regenerationszeit t_R und η_H der Viskosität am Ende des dritten Abschnittes aus Tabelle 4.2. Die oben aufgeführten Methoden beschreiben den Sprungversuch anhand von Steigungswerten oder Viskositätsverhältnissen. Diese Methodik ermöglicht die Erstellung von Parametern zum gegenseitigen Vergleich, allerdings kann keine Aussage zur Verlaufsbeschreibung, die für die Beschreibung des zeitabhängigen Verhaltens von Wichtigkeit ist, getroffen werden. Das in dieser Arbeit entwickelte Verfahren zur Auswertung des Sprungversuches ermöglicht die Verlaufsbeschreibung und Interpretation des zeitlichen Fließverhaltens. Abbildung 4.3 stellt ein rheopexes und thixotropes Fluid mit gleichem TI-Wert gegenüber. Zur Beschreibung des zeitabhängigen Verhaltens der Tonmineraldispersionen wurde die Steigung zwischen zwei aufeinanderfolgenden Messpunkten nach

Gleichung 4.27 und die Krümmung über die zweite Ableitung der erstellten quadratischen Gleichung der Form nach Gleichung 4.28 aus jeweils drei aufeinanderfolgenden Messpunkten durch Aufstellen und Lösen des quadratischen Gleichungssystems nach Gleichung 4.29 berechnet.

$$m = \frac{(\eta_n - \eta_{n-1})}{(t_n - t_{n-1})} \quad (4.27)$$

Mit η_n dem Viskositätswert des n-ten Messpunktes in Pas, η_{n-1} dem Viskositätswert vor dem n-ten Messpunkt in Pas, t_n der Zeit am Messpunkt η_n in s und t_{n-1} der Zeit am Messpunkt η_{n-1} in s.

$$y = ax^2 + bx + c \quad (4.28)$$

$$\frac{d^2y}{dx^2} = \left\langle \frac{(y_2 - y_1) - (x_2 - x_1) * \left[\frac{(y_3 - y_1)}{(x_3 - x_1)} \right]}{(x_2^2 - x_1^2) - \left\{ \left[\frac{(x_3^2 - x_1^2)}{(x_3 - x_1)} \right] * (x_2 - x_1) \right\}} \right\rangle * 2 \quad (4.29)$$

Mit den drei aufeinanderfolgenden Messpunkten $P_1(x_1|y_1)$; $P_2(x_2|y_2)$ und $P_3(x_3|y_3)$. Die x-Variablen entsprechen der Zeit in s und die y-Variablen der Viskosität in Pa·s.

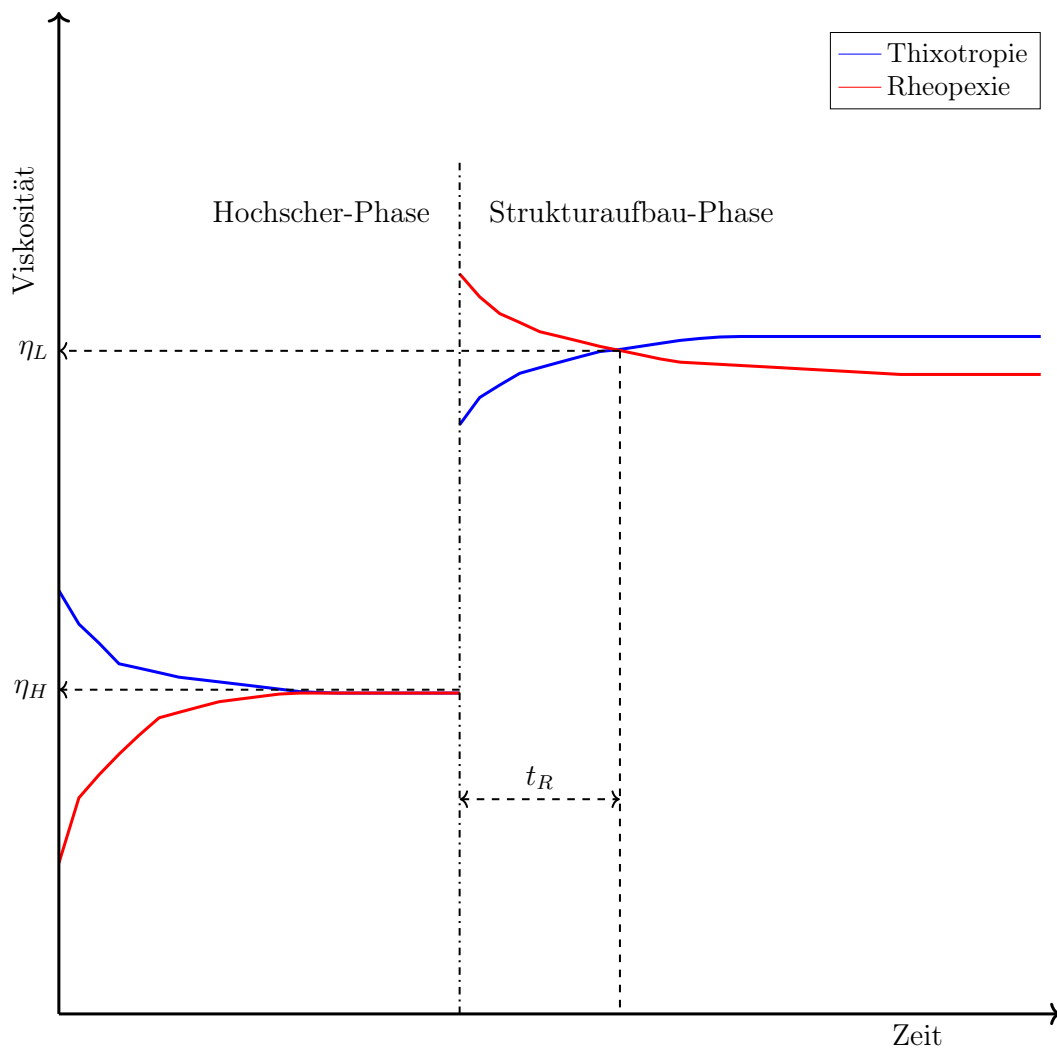


Abb. 4.3.: Das zeitabhängige Verhalten von rheopexen und thixotropen Fluiden. Der Thixotropie-Index beschreibt das zeitabhängige Verhalten hinsichtlich der Viskositätsänderung, jedoch nicht die Art des zeitabhängigen, rheologischen Verhaltens.

Das entwickelte Verfahren zur Bestimmung des zeitabhängigen Fließverhaltens ermöglicht durch die Abfrage und Verknüpfung von Bedingungen und mathematischer Beschreibung des Kurvenverlaufes eine qualitative und quantitative Analyse zur Ermittlung der geringsten Zeitabhängigkeit. Eine optimal verflüssigte Tonmineralsuspension weist ein geringes thixotropes Verhalten auf [LSZ97, S.94]. Die Erfüllung der Thixotropiebedingung im Wiederaufbau-Abschnitt nach Tabelle 4.2 wird wie folgt geprüft: Zunächst wurde der Zeitpunkt der höchsten Viskosität innerhalb der ersten 660 s¹⁷ des Wiederaufbauabschnittes ermittelt, um anschließend die Differenz zwischen den nachfolgenden Viskositätswerten zu dem ermittelten Maximalwert der ersten 660 s zu bilden. Aus den so erstellten Viskositätsdifferenzen wird zur Feststellung der Verlaufstendenz der Mittelwert berechnet. Ist dieser positiv, steigt die Viskosität im Mittel an und das

¹⁷Dieser Wert ist ein Referenzwert und könnte auch bei einer anderen Zeit liegen.

Verhalten ist thixotrop. Bei Auftreten von negativen Mittelwerten werden Überstrukturen aufgebaut und das Verhalten ist rheopex. Um eventuelle Verhaltensübergänge vom rheopexen, zum thixotropen Verhalten während dem Wiederaufbau der Struktur feststellen zu können, wurde der Zeitpunkt des Mindestwertes der Viskositätsdifferenz nach Erreichen der höchsten Viskosität bestimmt. Sind die folgenden Viskositätswerte größer als die Viskosität zum Zeitpunkt des niedrigsten Wertes der Viskositätsdifferenz, findet während des rheopexen Abbaus von Strukturen ein Verhaltenswechsel zum thixotropen statt. Im Bereich sehr niedriger Drehmomente¹⁸ ($\leq 20 \mu\text{N m}$) wird aufgrund des wachsenden Einflusses von Störgrößen nur die Steigungstendenz ohne Verhaltenswechselabfrage berechnet. Das zeitabhängige Verhalten während der Hochscher-Phase wird 60 s nach Abschnittsbeginn über den Mittelwert der Steigung (Gleichung 4.27) zwischen den Messpunkten berechnet. Die Thixotropiebedingung ist nur dann erfüllt, wenn der Mittelwert der Steigung des dritten Abschnittes < 0 ist. Somit sinkt zur Erfüllung der Thixotropie-Bedingung die Viskosität bei Belastung und steigt durch den strukturellen Wiederaufbau während der belastungsfreien vierten Phase erneut an. Weiterhin wird die Krümmung (Gleichung 4.29) des Wiederaufbauabschnittes in eine Klassenbreite ($j=1, \dots, 40$) von 30 s unterteilt und anschließend die Summe der Krümmung jedes Abschnittes berechnet. Die zum Erreichen der gewünschten linearen Viskositätsänderung benötigten Zeit (P) wird durch die Erfüllung der Bedingung der Krümmungssumme $-1 * 10^{-4} \leq \sum_{i=0}^{n=j} \frac{d^2 y}{dx^2} \leq 1 * 10^{-4}$ bestimmt. Nach Erfüllung der Thixotropie-Bedingung im Hochscher-Abschnitt und im Wiederaufbau-Abschnitt und dem Krümmungswert innerhalb der oben aufgeführten Grenzen wird der Mittelwert der Viskosität, 60 s nach Beginn des Wiederaufbau-Abschnittes bis zum Ende dieses Abschnittes berechnet und mit den anderen Suspensionswerten (beispielsweise mit einem anderen Dispergierhilfsmittel (DHM)-Anteil verglichen. Der geringste Mittelwert erhält dann die Priorisierung. Darüber hinaus werden auch die Werte des Optimums mit weniger strikten Bedingungen ausgegeben. Hier wird beispielsweise das thixotrope Verhalten in der Hochscher-Phase nicht vorausgesetzt. Die so generierten Werte werden in den entsprechenden Tabellen mit *-Symbolen Markiert und beschrieben. Abbildung 4.4 verdeutlicht die Beziehung der Bedingungen der neuartigen Auswertung als piktografischen Strukturplan.

¹⁸Dieses Drehmoment entspricht bei der verwendeten Geometrie einer Viskosität von etwa $0,05 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ bei $0,1 \text{ s}^{-1}$.

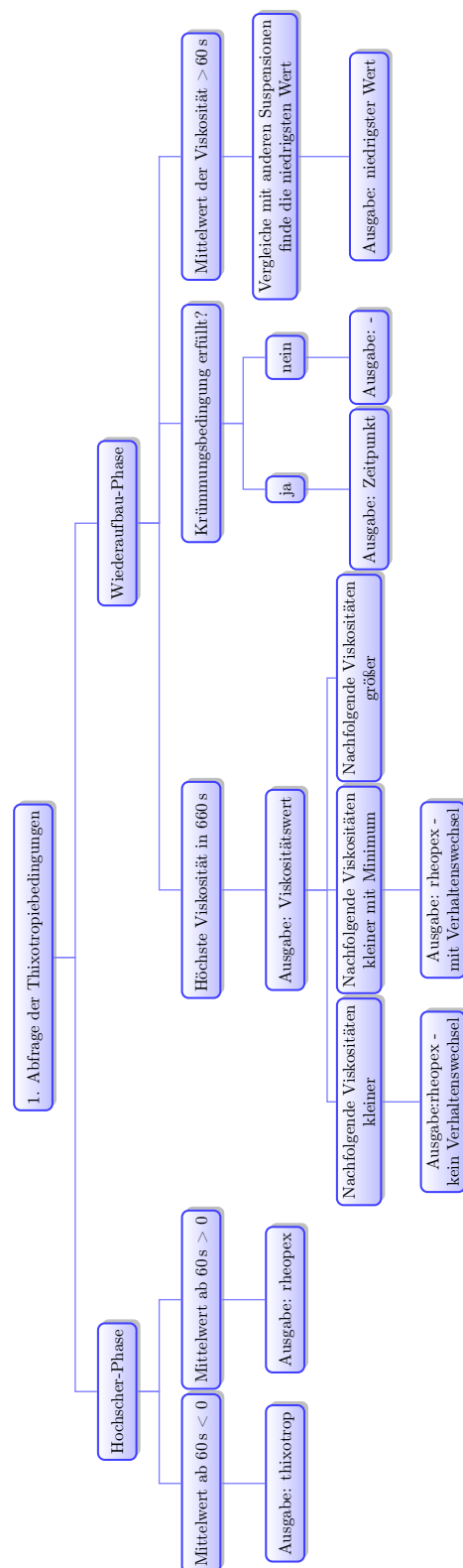


Abb. 4.4.: Beziehung der Bedingungen der neuartigen Auswertung des Sprungversuches als pikto-graphischer Strukturplan.

4.6. Auswertung der Scherratenrampe

Die Auswertung der Belastungsabhängigkeit der Tonmineraldispersionen wurde nach den in Abschnitt 2.2.4 beschriebenen konventionellen Methoden nach KROMER und HAHN (Gleichung 2.15), der Modellanpassung nach HERSCHEL und BULKLEY in Gleichung 2.10 und der Fläche zwischen den Messkurven aus Tabelle 4.3 ausgewertet. Die Fläche zwischen den Messkurven wird durch Subtraktion der Fläche unterhalb des Abwärts-Abschnittes von der Fläche unterhalb des Aufwärts-Abschnittes berechnet. Hierzu wurde eine lineare Funktion von jeweils zwei aufeinanderfolgenden Messpunkten der Scherratenrampe nach Gleichung 4.30 erstellt und anschließend ein bestimmtes Integral mit den Grenzen der Scherraten der Messpunkte die Fläche unterhalb dieses Abschnittes berechnet (Gleichung 4.31).

$$\tau(\dot{\gamma}) = m\dot{\gamma} + \tau_0 \quad (4.30)$$

$$A_{\dot{\gamma}_n - \dot{\gamma}_{n-1}} = \int_{\dot{\gamma}_{n-1}}^{\dot{\gamma}_n} \tau(\dot{\gamma}) d\dot{\gamma} \quad (4.31)$$

Durch Summenbildung aller nach Gleichung 4.30 und 4.31 berechneten Flächen wird die Gesamtfläche unterhalb der Aufwärts- und Abwärtsmessung erhalten (Gleichung 4.32).

$$A_{abw;aufw} = \sum_{\dot{\gamma}=0,1}^{500} A(\dot{\gamma}) \quad (4.32)$$

Aufgrund der Gleichgewichtsbedingung pro Messpunkt aus dem Messregime nach Tabelle 4.3, stellt die Fläche zwischen den Messkurven nicht, wie konventionell betrachtet, das zeitabhängige Verhalten der Tonmineraldispersion dar, sondern repräsentiert die energetischen Verhältnisse von strukturellem Aufbau zur Destruktion von gebildeten Strukturen.

5. Wiederholbarkeit der entwickelten Messregime

In diesem Kapitel werden die für diese Arbeit entwickelten Messvorschriften aus Abschnitt 4.4.2 und 4.4.3 auf Wiederholbarkeit geprüft. Aufgrund der Kombinations- und Präzisionsmessung der Scherratenabelle mit anschließendem Sprungversuch und der sich daraus ergebenden Gesamtmessdauer von etwa zwei Stunden pro Einzelmessung wurden jeweils zehn Messungen in direkter Folge durchgeführt. Diese Anzahl reicht nur bedingt zur Durchführung einer statistischen Auswertung der Wiederholbarkeit aus. Aufgrund der Alterung von tonmineralhaltigen Suspensionen und der sich daraus ergebenden zeitlichen Veränderung der Viskosität wurde die Messreihe nach etwa 20 Stunden beendet. Zwischen den Einzelmessungen wurde das Messsystem gereinigt, getrocknet, erneut befüllt und die Rohstoffsuspension 10 Minuten vor der Neubefüllung aufgerührt¹⁹. Aufgrund der hohen Auflösung des Rheometers und der in der Messvorschrift vorgegebenen Genauigkeit, wird der Mittelwert und die Wiederholstandardabweichung jeder Scherrate nach DIN 1319 im Anhang B aufgeführt und in Abbildung 5.1 und 5.2 graphisch dargestellt [DIN95, S.8]. Die maximale Abweichung tritt im Niedrigscherratenbereich auf und beträgt maximal 6,5 % (Standardabweichung in Pa, bezogen auf den Schubspannungsmittelwert in Pa). Die Abweichung nimmt zu höheren Scherraten bis zu 1 % ab. Auffällig ist die Reduktion der Schubspannung bei jeder weiteren Messung. Erwartet wäre eine durch den systematischen Fehler oder durch den Bedienerinfluss auftretende Streuung der Messungen, welche gleichermaßen zu höheren und niedrigeren Werten driften kann. Daher wird vermutet, dass die Suspension während der Messdauer und der erneuten Homogenisierung zu gewissen Teilen einem Alterungsprozess (aufgrund nicht abgeschlossener Austauschreaktionen von Kationen und dem verbesserten Aufschluss) unterliegt und die Viskosität bis zu einem Minimum sinkt. Ungeachtet dieser Vermutung wird, wie aus den vorliegenden Messungen ersichtlich, wiederholbar gemessen. Es ist zu erwähnen, dass alle in dieser Arbeit gemessenen Rohstoffsuspensionen aus Kapitel 7 nach einem strikten zeitlichen Ablauf gemessen wurden und die Rohstoffsuspensionen somit zeitlich vergleichbar sind.

¹⁹Umfangsgeschwindigkeit des Laborrührers = $0,34 \text{ m s}^{-1}$

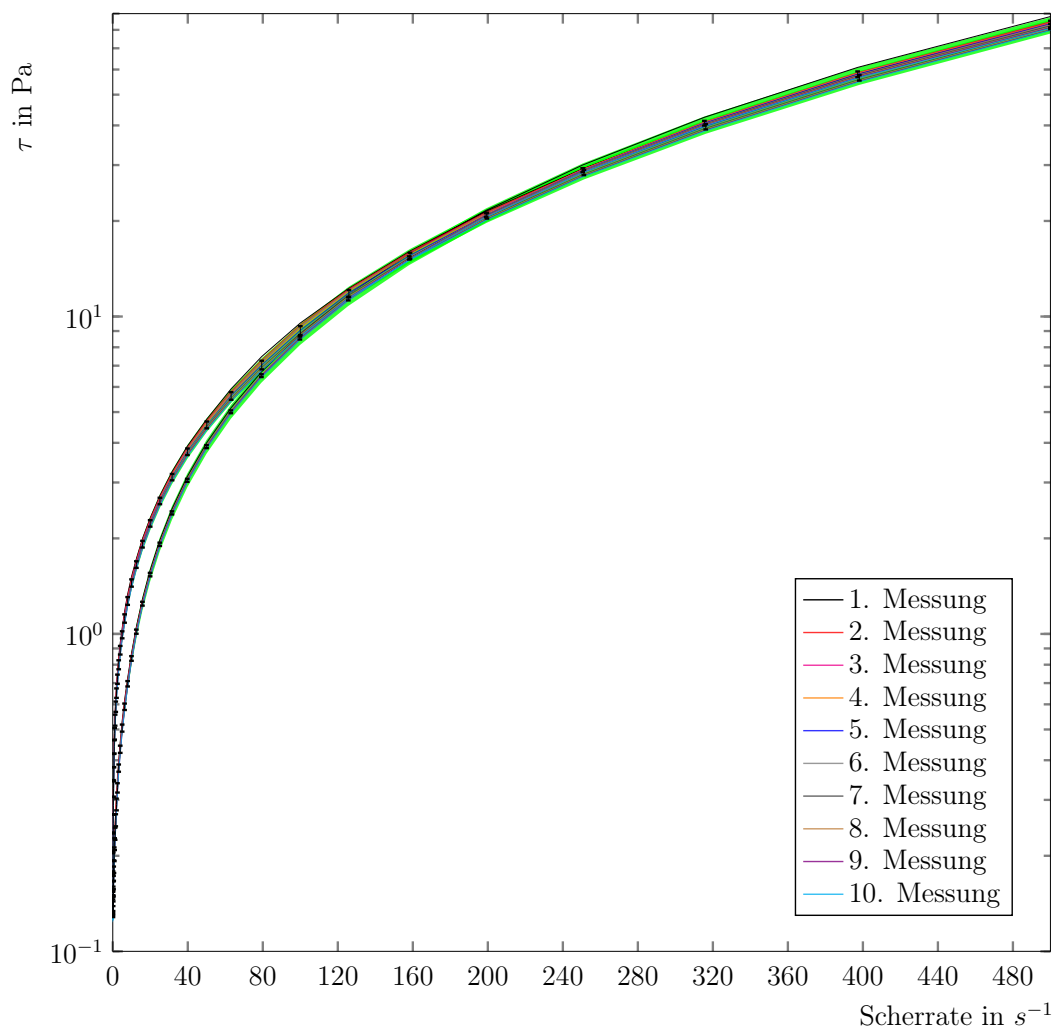


Abb. 5.1.: Wiederholbarkeit der in dieser Arbeit entwickelten Messvorschrift für die rotationsrheometrisch gemessene Scherratenrampe. Die grüne Fläche stellt den Mittelwert aller Messungen $\pm 5\%$ Abweichung dar.

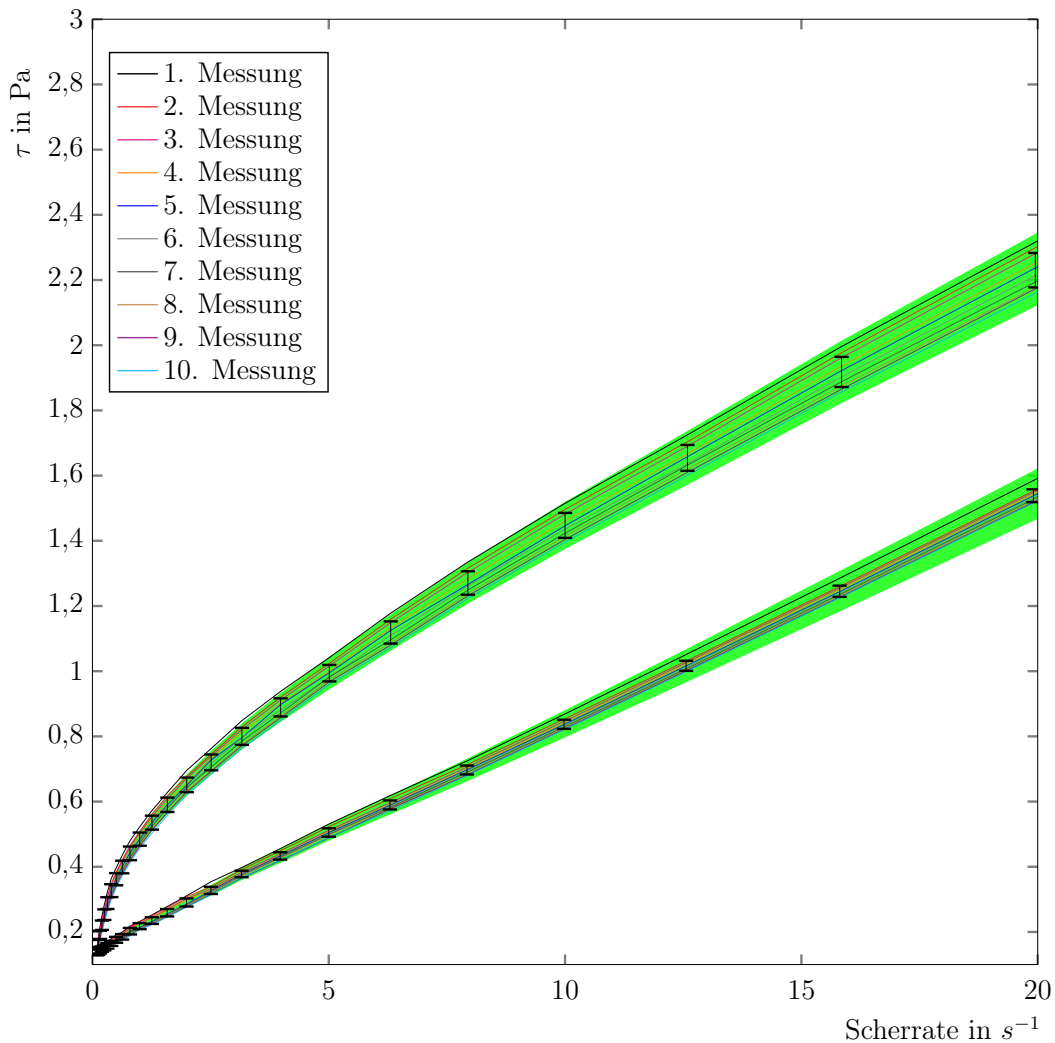


Abb. 5.2.: Wiederholbarkeit im Niedrigscherratenbereich der in dieser Arbeit entwickelten Messvorschrift für die rotationsrheometrisch gemessene Scherratenrampe. Die grüne Fläche stellt den Mittelwert aller Messungen $\pm 5\%$ Abweichung dar.

Die Wiederholbarkeit der Messungen des Sprungversuches nach dem in Abschnitt 4.4.2 entwickelten Messregime ist in Abbildung 5.3 dargestellt. Die maximale Standardabweichung beträgt im zweiten Abschnitt des Messregimes aus Tabelle 4.2 etwa 10 % des Mittelwertes. Der Abschnitt der Hochscherphase, der dem Abszissenwert zwischen 600 und 840 s der Abbildung 5.3 entspricht, weist den höchsten Wert der Standardabweichung von 0,84 % (≤ 1 mPa s) vom Mittelwert auf. Durch den Vergleich der prozentualen Standardabweichung des vierten Abschnittes zum zweiten Abschnitt aus Tabelle 4.2 wird trotz gleicher Scherbelastung zum Zeitpunkt der gleichen Abschnittsdauer²⁰ von beispielsweise 300 s ersichtlich, dass die Standardabweichung geringer ist.

²⁰ Aufgrund der Vorscherzeit von 600 s entsprechen die verglichenen Werte den Zeitpunkten 300 und 1740 s.

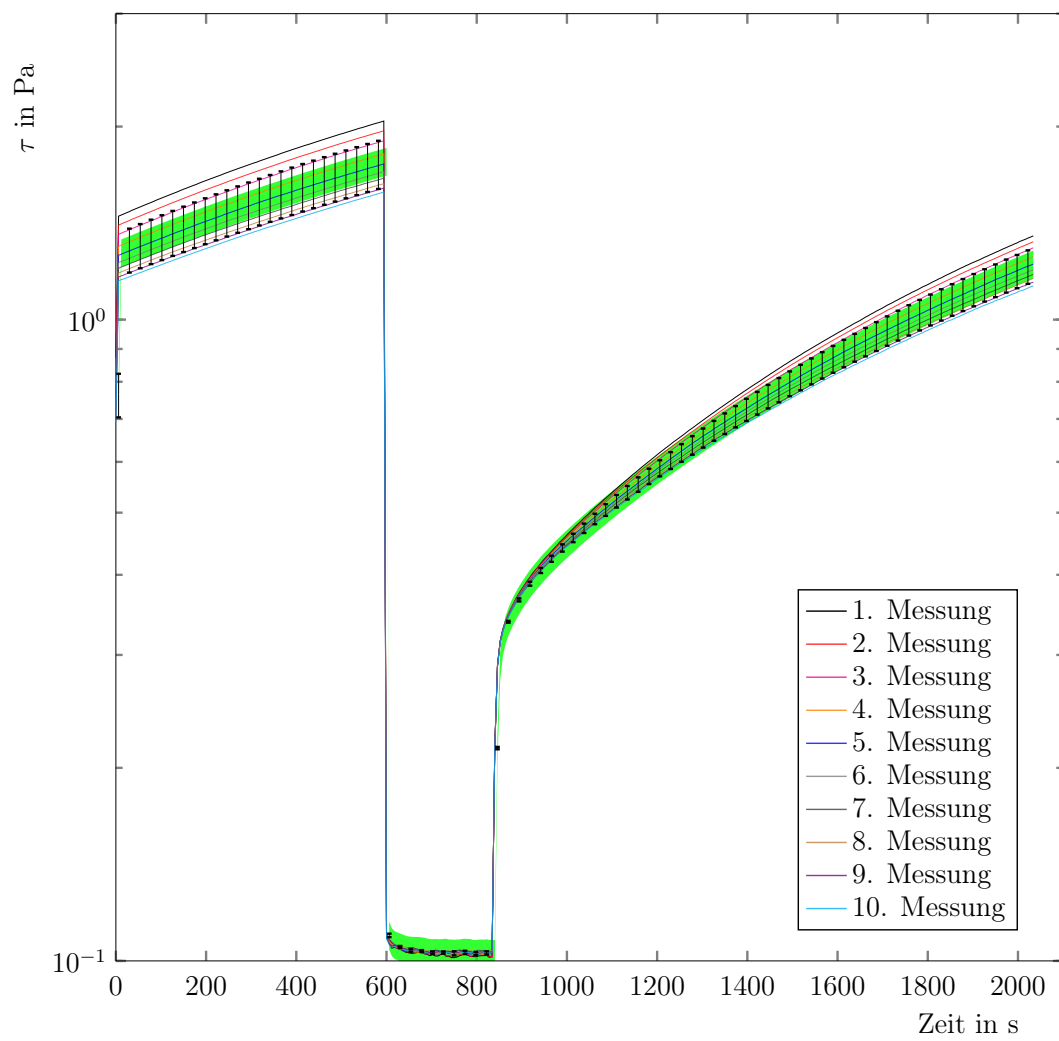


Abb. 5.3.: Wiederholbarkeit des rotationsrheometrischen Sprungversuches. Die grüne Fläche stellt den Mittelwert aller Messungen $\pm 5\%$ Abweichung dar.

6. Anpassung der Messregime an industrielle Bedingungen

Die in Abschnitt 4.4.2 und 4.4.3 beschriebenen Methoden zur Bestimmung des belastungs- und zeitabhängigen Fließverhaltens benötigen aufgrund der hohen Messgenauigkeit, Auflösung und weiten Messbereiche Messzeiten zwischen 1,5 und 2,5 Stunden pro Suspension. Diese Methodik ist zur akkuraten Identifikation und Untersuchung des Fließverhaltens notwendig, kann allerdings von praktischen Anwendern in industriellen Produktionsstätten aufgrund der hohen Messdauer nicht ein- und umgesetzt werden. Aufgrund dieser Problematik wurde ein Messprofil mit reduzierten, aber zur Beschreibung des Fließverhaltens ausreichenden Anforderungen an die Messsystemgenauigkeit entwickelt. Das entwickelte Messprofil ist in Tabelle 6.1 aufgeführt. Hierzu wurde die Zeit zum Temperatúrausgleich in den ersten beiden Abschnitten auf insgesamt 4 Minuten reduziert. Die Modellparameter und die Belastungsabhängigkeit werden durch die Abwärtskurve anhand von fünf, für die Prozesse der keramische Industrie, charakteristischen Scherratenstufen bestimmt. Der anschließende Sprungversuch unterscheidet sich durch die reduzierte Abschnittsdauer und der aus 1 s^{-1} erhöhten Scherrate im Niedrigscher- und Strukturaufbaubereich. Die Mindestscherrate wurde aufgrund des erhöhten Drehmomentbereiches von Rheometern für die Qualitätskontrolle²¹ auf 1 s^{-1} erhöht. Die in diesem Kapitel nachfolgenden Abschnitte beschreiben das Vorgehen zur Untersuchung der Eignung der Messsysteme zur Ermittlung der rheologischen Daten, nach dem Messregime aus Tabelle 6.1, und der Ermittlung von wesentlichen Scherraten für die reduzierte Scherratentabelle.

²¹Neue Generationen dieser Rheometer weisen zunehmend geeignete Drehmomente auf.

Tab. 6.1.: Messprofil für die Umsetzung der neuartigen Analyse und Bewertung des zeit- und belastungsabhängigen Fließverhaltens in industrielle Prozesse.

	Temperierung	Temperaturausgleich	Fließkurve	Low-shear	High-shear	Strukturaufbau
Scherrate in s^{-1}	0	10	$300 \rightarrow 150 \rightarrow 100 \rightarrow 20 \rightarrow 1$	1	150	1
Anzahl der Messpunkte	0	0	5	30	24	120
Scherratenstufe	-	konstant	definiert	konstant	konstant	konstant
Abschnittsdauer in min	2	2	variabel	2,5	2	10
Art der Abschnittsdauer	variabel - Bedingung $\pm 0,1 K$ muss erfüllt sein	konstant	Gleichgewichtsbedingung: 3 % über 8 s	konstant	konstant	konstant

6.1. Rohrströmung einer Potenzflüssigkeit

Silikatkeramische Suspensionen werden für den Formgebungsprozess von Grünkörpern mehrfach durch Rohrleitungen gefördert, homogenisiert und durch Zuflussleitungen in Polymethylmethacrylat- oder Gipsformen gefüllt. Diese Prozesse unterscheiden sich hinsichtlich der Strömungsgeschwindigkeiten, der Rohrleitungsdurchmesser, der Volumenströme und somit auch mit den auftretenden Scherraten [Leg12]. Die maximale Scherrate tritt im Zuflussrohr vor dem Druckgussprozess auf und errechnet sich für ein NEWTONsches-Fluid nach der HAGEN-POISEUILLE-Gleichung (Gleichung 6.1).

$$\dot{\gamma} = \frac{4 * \dot{V}}{\pi * R^3} \quad (6.1)$$

Mit \dot{V} dem Volumenstrom und R , dem Rohrleitungsradius. Bei einem angenommenen Rohrleitungsdurchmesser von 0,015 m und einem Volumenstrom von $0,00015 m^3 \cdot s^{-1}$ errechnet sich nach Gleichung 6.1 und nach [Leg12, S.20] eine nicht den realen Bedingungen entsprechende Scherrate von etwa $57 s^{-1}$. Allerdings verhalten sich typische

Gießschlicker der silikatkeramischen Industrie nicht idealviskos, sondern aufgrund der hohen Feststoffkonzentration nichtnewtonsch. Daher wird für die Berechnung der auftretenden Scherraten die Rohrströmung eines prozessnahen Ostwald-de-Wale-Fluides errechnet. Hierzu wurde eine Suspension bestehend aus 65 m% Feststoff (50 m% Kaolin, 25 m% Albit und 25 m% Quarz) und 35 m% vollentsalztem Wasser hergestellt. Zur Verflüssigung wurden 0,4 m% kalziniertes Soda, bezogen auf den Kaolinanteil hinzugefügt. Die 0,5 m% Verflüssiger entsprechen dem Punkt der optimalen Verflüssigung dieser Suspension. Nach Messung einer Fließkurve nach dem Messregime aus Abschnitt 4.4.3 wurden die Parameter des Ostwald-de-Waele-Fluides ermittelt und für die weitere Berechnung der Rohrströmung bestimmt. Die ermittelten Parameter nach Gleichung 2.1 [Wor13, S.72] dieser Suspension sind $k=0,01839$ und $n=1,293$. Die Schubspannungsverteilung in der Rohrleitung eines Ostwald-de-Waele-Fluides wird nach Gleichung 6.2 berechnet.

$$\tau_{(R)} = \frac{\Delta p}{L} * \frac{R}{2} \quad (6.2)$$

Mit Δp , dem Druckverlust in Pa über die Rohrlänge L in m. Die Schubspannung ist an der Rohrwand also dem größten Abstand von der Rohrleitungsmittle, maximal und nimmt zur Rohrleitungsmittle hin ab. Durch einsetzen von $\tau_{(R)}$ in Gleichung 2.1, anschließender dekadischer Logarithmierung und Umformung zur Scherrate ($\dot{\gamma}$) wird die Gleichung zur Berechnung der Scherrate an der Position R am Rohrleitungsradius erhalten. Dieser Zusammenhang ist in Gleichung 6.3 dargestellt.

$$\dot{\gamma}_{(R)} = \sqrt[n]{\frac{\tau_{(R)}}{k}} \quad (6.3)$$

Der Druckverlust in einem Rohrleitungselement errechnet sich nach Gleichung 6.4 [Jun10].

$$\Delta p_v = \frac{8 * \eta * L}{R^2} * w_m \quad (6.4)$$

Mit η der dynamischen Viskosität in Pa*s, L der Rohrleitungslänge in m, und w_m der mittleren Strömungsgeschwindigkeit in m*s⁻¹. Die prozessnahe Suspension wies den niedrigsten Viskositätswert von 0,066 Pa*s auf. Der Druckverlust über eine 5 m lange Rohrleitung wird dann nach Gleichung 6.4 zu 39838 Pa berechnet. Die mittlere Strömungsgeschwindigkeit berechnet sich dazu aus dem Quotienten von Volumenstrom und Rohrleitungsquerschnitt. Abbildung 6.1 zeigt das Scherraten- und Schubspannungsprofil für die prozessnahe Suspension im Zuflussrohr.

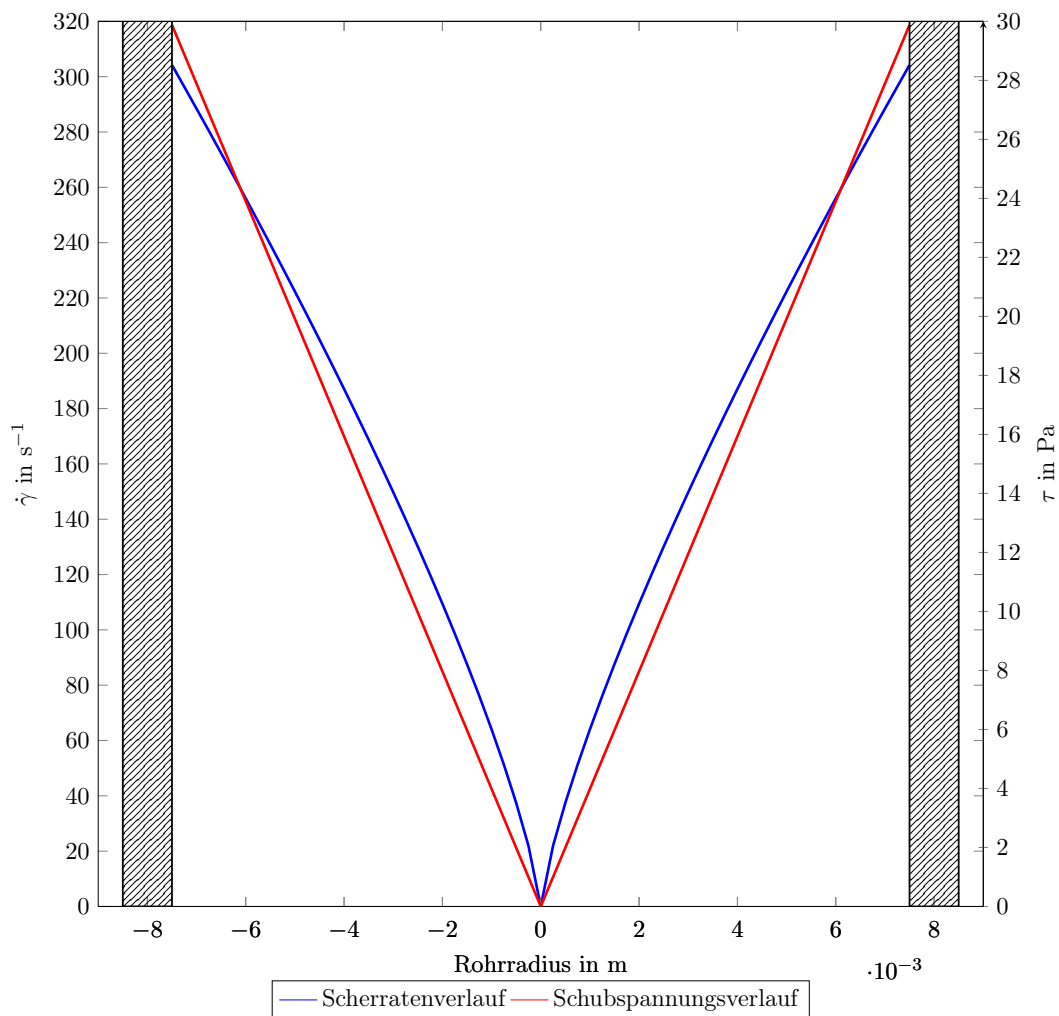


Abb. 6.1.: Scherraten- und Schubspannungsverlauf der Prozesssuspension im Zulaufrohr vor dem Druckgussprozess.

Aus Abbildung 6.1 wird ersichtlich, dass die maximalen Scherraten bei prozessnahen Versätzen etwa bei 300 s^{-1} zur Rohrwand hin betragen können. Aus diesem Grund wurde die maximale Scherrate für die Fließkurve zur Messung unter industriellen Bedingungen in Tabelle 6.1 auf 300 s^{-1} fixiert.

6.2. Nachweis der Messsystemfähigkeit

Um die generelle Eignung des Messsystems und des Messverfahrens für industrielle Prozesse bewerten zu können, müssen Messsystemanalysen für die zur Sicherstellung des Prozesses relevanten Parameter durchgeführt werden. Zu diesem Zweck wird eine Messsystemanalyse vom Typ 1 für die rheologischen Parameter der Schubspannung in Abhängigkeit der Scherrate, beziehungsweise Schubspannung in Abhängigkeit der Zeit, sowie die Parameter des HERSCHEL und BULKLEY-Modells durchgeführt. Die Messsystemanalyse vom Typ 1 wird unter wiederholenden Bedingungen durchgeführt

(1 Messobjekt, 1 Gerät, 1 Bediener) mit mindestens 20 Messungen [WWB13]. In dieser Arbeit wurde die prozessnahe Suspension aus Abschnitt 6.1 25 Mal inklusive des Befüll- und Reinigungsvorganges nach dem Messregime aus Tabelle 6.1 gemessen. Die Messsystemanalyse Typ 1 bewertet das Messsystem über zwei Parameter. Die Wiederholbarkeit als C_g und die Systematische Messabweichung als C_{gk} . Beide Werte müssen $\geq 1,33$ sein [Gen04; Q-D99; Rob01]. Die Wiederholbarkeit wird nach Gleichung 6.5 und die systematische Messabweichung nach Gleichung 6.6 berechnet.

$$C_g = \frac{0,2 * T}{L * s} \quad (6.5)$$

Mit T der erlaubten Toleranzgrenzen, L der Anzahl der Standardabweichungen, welche die gesamte Prozessstreuung darstellen (hier 6) und s der Standardabweichung.

$$C_{gk} = \frac{0,1 * T - |\bar{X}_g - X_m|}{L * s} \quad (6.6)$$

Mit L der Anzahl der Standardabweichungen, mit der die Hälfte der Prozessstreuung dargestellt werden soll (hier 3), \bar{X}_g dem Mittelwert aller Messwerte, X_m dem Referenzwert. In dieser Arbeit kann der Wert der systematischen Messabweichung nicht definiert werden, da der Mittelwert aller Messungen als Referenzwert herangezogen wird. Ein sinnvoller Referenzwert kann bei einem unbekannten System wie der hier verwandten prozessnahen Suspension nicht angegeben werden, da es kein Referenzmaß, wie beispielsweise bei einem Kalibrieröl gibt. Tabelle 6.2 beinhaltet die Wiederholbarkeit der Messungen und deren akzeptierte Toleranzen zur Berechnung dieser.

Tab. 6.2.: Wiederholbarkeit und Toleranzen der Messsystemanalyse Typ 1 für die Durchführung von rheologischen Messungen unter industriellen Bedingungen.

Prüfung	C_g	Referenzwert	Toleranzgrenzen	Tolerierte Abweichung (maximal)*
Mittelwert der Viskosität im Sprungversuch	3,39	0,1767 Pa·s	$\pm 0,020$	0,0200 Pa·s
Messwert 300 s^{-1}	1,95	29,6916 Pa	$\pm 1,000 \text{ Pa}$	0,0033 Pa·s
Messwert 150 s^{-1}	3,20	12,1180 Pa	$\pm 0,500 \text{ Pa}$	0,0033 Pa·s
Messwert 100 s^{-1}	2,33	7,4430 Pa	$\pm 0,200 \text{ Pa}$	0,0020 Pa·s
Messwert 20 s^{-1}	2,32	1,3233 Pa	$\pm 0,040 \text{ Pa}$	0,0020 Pa·s
Messwert 1 s^{-1}	2,18	0,1199 Pa	$\pm 0,010 \text{ Pa}$	0,0100 Pa·s
Modellparameter τ_0	3,28	0,2626 Pa	$\pm 0,030 \text{ Pa}$	0,0300 Pa
Modellparameter k	1,54	0,0183	$\pm 0,001$	0,0050 Pa·s bei 300 s^{-1}
Modellparameter n	2,35	1,2943	$\pm 0,020$	0,01000 Pa·s bei 300 s^{-1}

* Die tolerierte Abweichung liegt im Bereich des ermittelten Messfehlers des beschriebenen Messgerätes zuzüglich der ermittelten Standardabweichung.

Die graphischen Auswertungen der Messsystemanalyse des Typ 1 sind im Anhang B einzusehen. Im Rahmen der in Tabelle 6.2 aufgeführten, erlaubten Abweichungen ist die Messmethode in Kombination mit dem Messsystem als wiederholbar einzustufen. Es ist zu erwähnen, dass über dieses Ergebnis hinaus weitere Analysen an mehreren Rheometern, mit unterschiedlichen Prüfern durchgeführt werden müssen, um weitere Prüfmittelfähigkeitsanalysen²² durchführen zu können [DS07]. Erste Versuche an zwei industriell verwendeten Suspensionen wurden diesbezüglich an drei Rheometern und von drei Prüfern durchgeführt. Aufgrund der zur Durchführung einer %R&R-Analyse noch zu geringen Anzahl an Messungen dienen die Abbildungen 6.2 und 6.3 einer ersten Abschätzung der tendenziellen Eignung des Messregimes aus Tabelle 6.1.

²²Wiederhol-, Vergleichspräzision mit Bedienerinfluss - %R&R

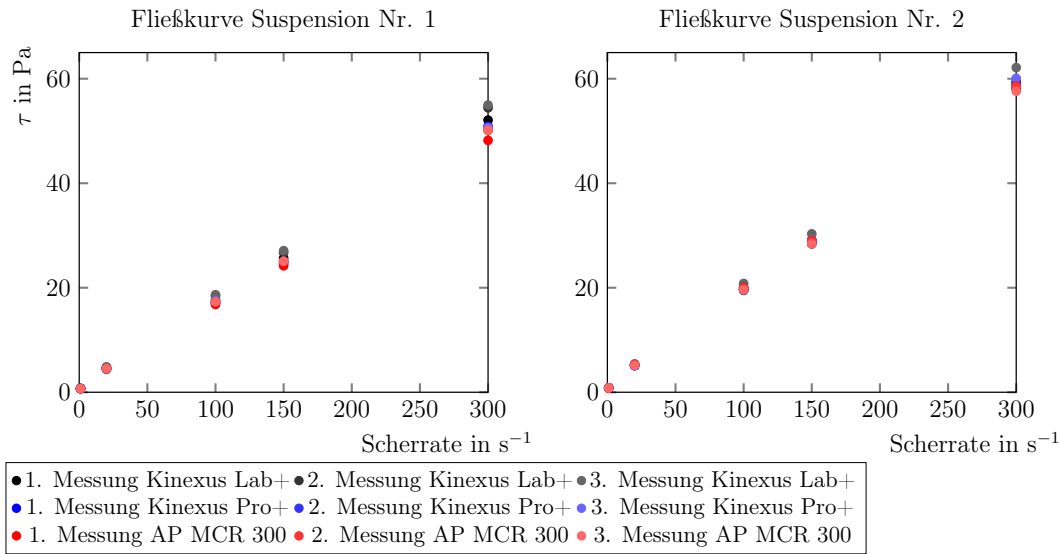


Abb. 6.2.: Fließkurvenmessungen für zwei Prozesssuspensionen, gemessen an drei Rheometern von drei Prüfern nach dem Messregime aus Tabelle 6.1.

Die Schubspannungswerte der Fließkurven weichen, wie in Abbildung 6.2 dargestellt, nur geringfügig voneinander ab. Tabelle 6.3 stellt die maximale Abweichung insgesamt, und innerhalb des jeweiligen Rheometers gegenüber.

Tab. 6.3.: Abweichung der Schubspannungswerte der Fließkurve der beiden Prozesssuspensionen pro Rheometer & Prüfer und insgesamt.

Suspension 1	Scherrate in s ⁻¹	$\Delta\tau$ in Pa Kinexus Pro+	$\Delta\tau$ in Pa AP MCR 300	$\Delta\tau$ in Pa Kinexus Lab+	$\Delta\tau$ in Pa Absolut
	300	0,45	2	2,88	6,76
	150	0,49	0,9	1,44	2,89
	100	0,46	0,5	1,02	1,86
	20	0,046	0,08	0,247	0,401
	1	0,0059	0,003	0,0273	0,0491
Suspension 2	300	1,16	1	4,03	4,53
	150	0,52	0,6	1,91	1,91
	100	0,36	0,4	1,31	1,31
	20	0,079	0,14	0,319	0,328
	1	0,0093	0,029	0,0429	0,0479

Auffällig ist die maximale Abweichung des Rheometers Kinexus Lab+. Die Spezifikationen dieses Rheometers sind zwar geringfügig schlechter als die des Kinexus Pro+-Rheometers [Mal13, S.10], aber besser als die des Anton-Paar MCR 300-Rheometers [PHY,

S.71]. Daher muss der Bedienereinfluss in einem ausgeweiteten Ringversuch durch geeignete Befüll- und Homogenisierungsvorschriften reduziert werden. Der Sprungversuch, dargestellt in Abbildung 6.3 und Tabelle 6.4, weicht ebenfalls geringfügig, hin zu höheren Absolutwerten, ab. Die maximale Differenz trat in dieser Prüfung bei dem Rheometer der Firma Anton Paar GmbH des Typs MCR 300 auf. Allerdings liegen die Messergebnisse bereits sehr nah beieinander und können als vergleichbar angesehen werden.

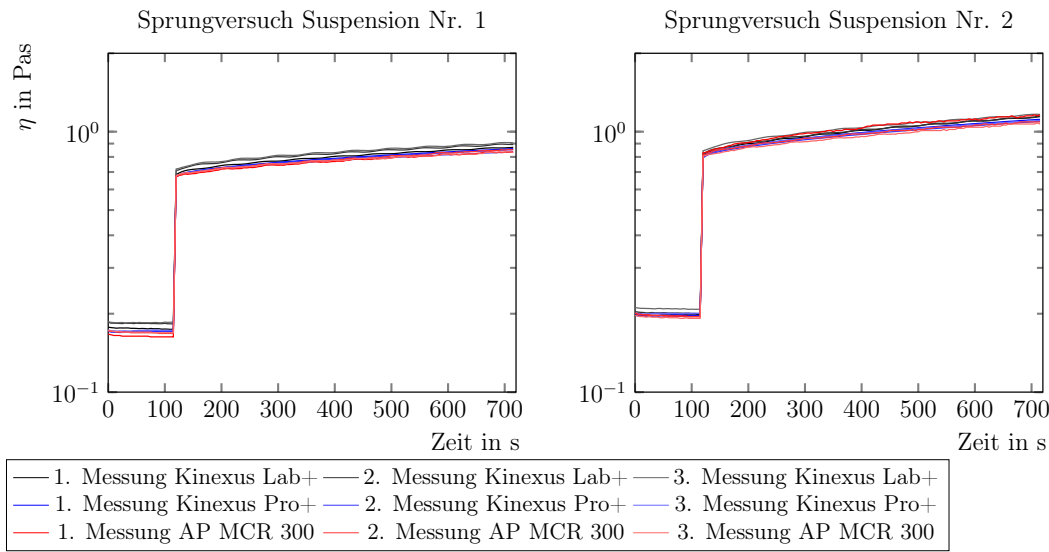


Abb. 6.3.: Sprungversuch für zwei Prozesssuspensionen, gemessen an drei Rheometern von drei Prüfern nach dem Messregime aus Tabelle 6.1.

Tab. 6.4.: Abweichung der Schubspannungswerte des Sprungversuches der beiden Prozesssuspensionen pro Rheometer & Prüfer und insgesamt.

	$\Delta\tau$ in Pa Kinexus Pro+	$\Delta\tau$ in Pa AP MCR 300	$\Delta\tau$ in Pa Kinexus Lab+	Maximaler Abwei- chung in %
Suspension 1	0,015	0,010	0,034	8,08
Suspension 2	0,015	0,069	0,029	7,62

7. Versuchsreihenentwicklung

In diesem Kapitel und den darin enthaltenen Abschnitten wird die Entwicklung der Versuchsreihen bezüglich der verwandten Rohstoffe, Feststoffgehalte und DHM-Anteile beschrieben.

7.1. Untersuchung des Feststoffanteileinflusses

Die Untersuchung des Feststoffanteils als Einflussgröße auf das Fließverhalten wurde empirisch und ohne Limitierung in den Freiheitsgraden durchgeführt. Die Konzentration des Verflüssigers, calciniertem Soda, bezogen auf den Feststoffanteil der Rohstoffkomponente wurde für jeden Rohstoff auf 0,2 m.% fixiert. Die Notwendigkeit der Zugabe von DHM resultiert aus der Konsequenz der Reduktion des Einflusses löslicher Salze und austauschbarer Kationen auf das Dispersionsverhalten. Darüber hinaus ermöglicht die Zugabe von Soda die Herstellung fließfähiger, konzentrierter Tonminerale dispersionen, welche im pH-Wertbereich ≥ 9 liegen und somit eine negative Kantenladung aufweisen sollten. Der Feststoffanteil wurde je nach Intensität der Erhöhung der Auslaufzeit aus dem LAV in 0,5 m%, 1 m% oder 2 m% Schritten erhöht. Die Erhöhung der Feststoffkonzentration wurde beendet, wenn die Messung der Auslaufzeit über 60 s andauerte. Obwohl DHM der Suspension zur Schwächung von Einflussfaktoren, wie dem pH-Wert oder dem Austausch zweiwertiger Ionen gegen Natrium-Ionen, zugesetzt sein sollte, werden zur vollständigen Untersuchung des Feststoffanteileinflusses ohne DHM die zusatzfreien Rohstoffsuspensionen aus Tabelle 7.2 im Abschnitt 7.2 gegenübergestellt. Zur Untersuchung des Feststoffanteileinflusses bei optimaler Verflüssigung des Rohstoffsuspension wurden die Feststoffanteile aus Tabelle 7.2 und Tabelle 7.3 am Punkt der optimalen Verflüssigung gegenübergestellt. Tabelle 7.1 führt die zur Bestimmung des Einflusses der Feststoffkonzentration auf die Fließfähigkeit der Suspensionen mit einem DHM-Anteil von 0,2 m% , bezogen auf den Feststoffanteil, gegenüber den Rohstoffen auf.

Tab. 7.1.: Versuchsübersicht der Variation der Feststoffkonzentration mit einem DHM-Anteil von 0,2 m% zur Ermittlung des Einflusses auf das Fließverhalten.

Rohstoff	Feststoff- konzentration in m %
Kick1	50; 52; 53,5; 54; 55; 56; 57
Kick2	55; 56,5; 57; 59
Kaolin K2	52,5; 53,5; 54,5; 55,5; 56
Kaolin K11	52,5; 53,5; 54,5
MEKA	52; 54; 55; 56
BZ	48; 52; 54; 56
OKA	48; 50; 50,5; 51; 52; 53; 53,5; 54,5
SL-SanKa L	46; 48; 50; 52; 54; 56
SL-S90	40; 42; 44; 45; 46; 47
CC31	45; 46; 47; 48; 50; 52

Die Auswertung der Fließeigenschaften der Messergebnisse erfolgte nach den in Abschnitt 4.5 und 4.6 beschriebenen Methoden.

7.2. Untersuchung des Einflusses des Verflüssigeranteils

Der Einfluss der Dispergierhilfsmittelkonzentration auf das rheologische Verhalten der Tonmineraldispersionen ist groß. Das Fließverhalten kann von strukturviskoser zu dilatanter und von rheopexer zu thixotroper Fließcharakteristik wechseln. Zur Identifizierung der zum Verhaltenswechsel notwendigen Konzentration und der Bestimmung des optimalen Punktes der Verflüssigung für den jeweiligen Rohstoff wurde der in Tabelle 7.2 aufgeführte Versuchsplan entwickelt. Die Tonmineraldispersionen wurden nach dem in Abschnitt 4.3 beschriebenen Herstellungsverfahren erstellt. Der konstante Feststoffgehalt wurde nach dem Abstand der Partikel in der Tonmineraldispersion aus Gleichung 4.18 nach DINGER und FUNK zwischen 130 nm und 150 nm ausgewählt.

Konnte keine Dispergierhilfsmittelfreie, fließfähige, Dispersion bei diesem Partikelabstand hergestellt werden, wurde der Feststoffanteil reduziert und somit der Abstand der Feststoffpartikel in der Dispersion modellhaft erhöht.

Tab. 7.2.: Versuchsplan der Variation der Dispergierhilfsmittelkonzentration zur Ermittlung des Einflusses auf das Fließverhalten.

Rohstoff	Dispergierhilfsmittelkonzentration in m %	Feststoffgehalt in m %
Kick1	0; 0,05; 0,075; 0,1; 0,125; 0,15; 0,175; 0,2; 0,225	46
Kick2	0; 0,05; 0,075; 0,1; 0,125; 0,15; 0,175; 0,2; 0,225; 0,25; 0,275; 0,3	51
Kaolin K2	0; 0,05; 0,075; 0,1; 0,125; 0,15; 0,175; 0,2; 0,225; 0,25; 0,275; 0,3; 0,325	50
Kaolin K11	0; 0,05; 0,075; 0,1; 0,125; 0,15; 0,175; 0,2; 0,225; 0,25; 0,275; 0,3	47
MEKA	0; 0,05; 0,075; 0,1; 0,125; 0,15; 0,175; 0,2; 0,225; 0,25; 0,275; 0,3; 0,35; 0,4 [*] ; 0,45; 0,5; 0,55; 0,6	47
BZ	0; 0,05; 0,075; 0,1; 0,125; 0,15; 0,175; 0,2; 0,225; 0,25; 0,275; 0,3; 0,35; 0,4; 0,45; 0,5 [*] ; 0,55; 0,6	46
OKA	0; 0,05; 0,075; 0,1; 0,125; 0,15; 0,175; 0,2; 0,225; 0,25; 0,275; 0,3; 0,35; 0,4 [*] ; 0,45; 0,5; 0,55; 0,6	42
SL-SanKa L	0; 0,05; 0,075; 0,1; 0,125; 0,15; 0,175; 0,2; 0,225; 0,25; 0,275; 0,3; 0,35; 0,4 [*] ; 0,45; 0,5; 0,55; 0,6	46
SL-S90	0; 0,05; 0,075; 0,1; 0,125; 0,15; 0,175; 0,2; 0,225; 0,25; 0,275; 0,3 [*] ; 0,325	34
CC31	0; 0,05; 0,075; 0,1; 0,125; 0,15; 0,175; 0,2; 0,225	43

* optimaler Anteil an Dispergierhilfsmittel, bezogen auf den Feststoffanteil.

Wenn keine signifikante Änderung im Fließverhalten oder in der Viskosität durch das DHM bis zu einer Konzentration von 0,225 m% festgestellt werden konnte, wurde die

Versuchsreihe aufgrund der mangelnden Eignung des DHM nicht weiter fortgeführt. Weitere in Tabelle 7.3 aufgeführte DHM-Anteilsvariationen wurden zur Erweiterung der Versuchsbandbreite durchgeführt. Hierzu wurde der optimale DHM-Anteil der jeweiligen Rohstoffsuspension aus Tabelle 7.2 bei einem geänderten Feststoffgehalt wiederholt und der DHM-Anteil jeweils um eine Stufe erhöht, respektive reduziert. Die mit einem * gekennzeichneten DHM-Anteile in Tabelle 7.2 entsprechen dem optimalen Verflüssigeranteil, bezogen auf den Rohstoff. Die Rohstoffe CC31, Kaolin K11, Kaolin K2, Kick1 und Kick2 sind nicht ausreichend mit Soda zu verflüssigen. Die Versuchsreihen zur Bestimmung des optimalen DHM-Anteiles jedes Rohstoffes sind im Anhang A einzusehen.

Tab. 7.3.: Versuchsplan der Variation der Dispergierhilfsmittelkonzentration zur Ermittlung des Einflusses auf das Fließverhalten.

Rohstoff	Dispergierhilfsmittelkonzentration in m %	Feststoffgehalt in m %
Kick1	0,25; 0,3; 0,35	55
Kick2	0,1; 0,15; 0,2	55
MEKA	0,35; 0,4; 0,45	55 42
BZ	0,45; 0,5; 0,55	55 42
OKA	0,35; 0,4; 0,45	55

8. Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die für diese Arbeit relevanten Daten und ermittelten Ergebnisse diskutiert, dar- und gegenübergestellt.

8.1. Einfluss der Rohstoffparameter auf das Fließverhalten

Dieser Abschnitt stellt die wesentlichen Rohstoffparameter, deren Bestimmung in Kapitel 3 und 4 beschrieben ist, dem gemessenen Fließverhalten nach Abschnitt 4.4.2 und 4.4.3 der Kaolin-Suspensionen gegenüber.

8.1.1. Einfluss der Partikelgrößenverteilung

Die Partikelgrößenverteilungen, dargestellt in Abbildung 8.1, der verwendeten Kaoline unterscheiden sich quantitativ aufgrund der zugrundeliegenden Messverfahren voneinander. Beide Methoden erlauben allerdings die qualitative Zuordnung der Rohstoffe nach ihrer Feinheit. Aufgrund der besseren Eignung und Präzision für Boden und Gesteinsanalysen liegt die Partikelgrößenverteilung, gemessen nach dem Prinzip der Sedimentation im Schwerfeld, näher an der tatsächlichen Verteilung der Partikel im Rohstoff. [MF99].

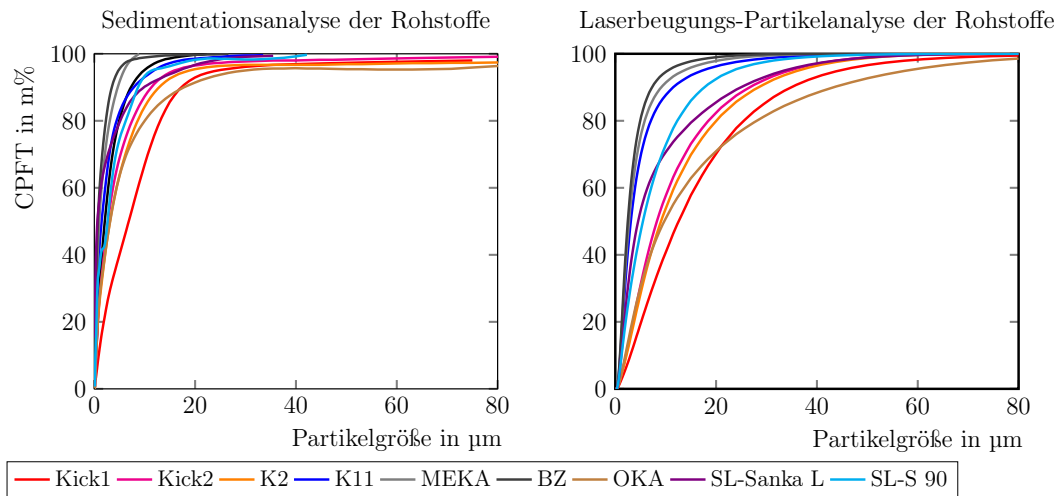


Abb. 8.1.: Partikelgrößenverteilung der Rohstoffe. Bestimmung nach der Methode der Sedimentation im Schwerfeld (links) und der Laserbeugungs-Partikelgrößenanalyse (rechts).

In Abbildung 8.2 ist die gemessene Schubspannung in Abhängigkeit des Anteils der Partikelgrößenfraktionen (PGFen) $\leq 8,2$ und $1 \mu\text{m}^{23}$, gemessen nach der Methode der Sedimentation im Schwerfeld, in den Rohstoffsuspensionen der Versuchsreihe aus Tabelle 7.1 dargestellt. Diese Ergebnisse stehen exemplarisch für weitere Scherraten in den betreffenden Suspensionen. Die aus den rheologischen Messungen resultierenden Schubspannungen korrelieren nicht mit den Partikelgrößenanteilen unterhalb einer definierten Partikelgröße. Jeder Rohstoff für sich betrachtet kann in Form einer Potenzfunktion beschrieben und dementsprechend die resultierende Schubspannung extrapoliert werden. Das Äquivalent dieser Betrachtung, nach der Methode der Laserbeugungs-Partikelgrößenanalyse, ist in Abbildung 8.3 dargestellt. Die Ergebnisse der Partikelgrößenfraktionen aus Abbildung 8.2 und 8.3 sind weder quantitativ, noch qualitativ vergleichbar. Die relative Position der Fraktionsanteile der Rohstoffe untereinander weist, im Vergleich der unterschiedlichen Messmethoden zur Bestimmung der PGV, Diskrepanz in der Lage auf. Darüber hinaus werden gleiche Schubspannungswerte ungeachtet des Partikelgrößenanteiles in der Suspension erzielt. Dies ist beispielsweise in Abbildung 8.2 und den Diagrammen der Scherrate von 500 s^{-1} am Rohstoff Kick2 und OKA zu beobachten.

²³ $8 \mu\text{m}$ zur Repräsentation des groben Anteils, $2 \mu\text{m}$ exemplarisch für den Tonmineralanteil und $1 \mu\text{m}$ um den Einfluss des Feinstanteiles exemplarisch abzubilden.

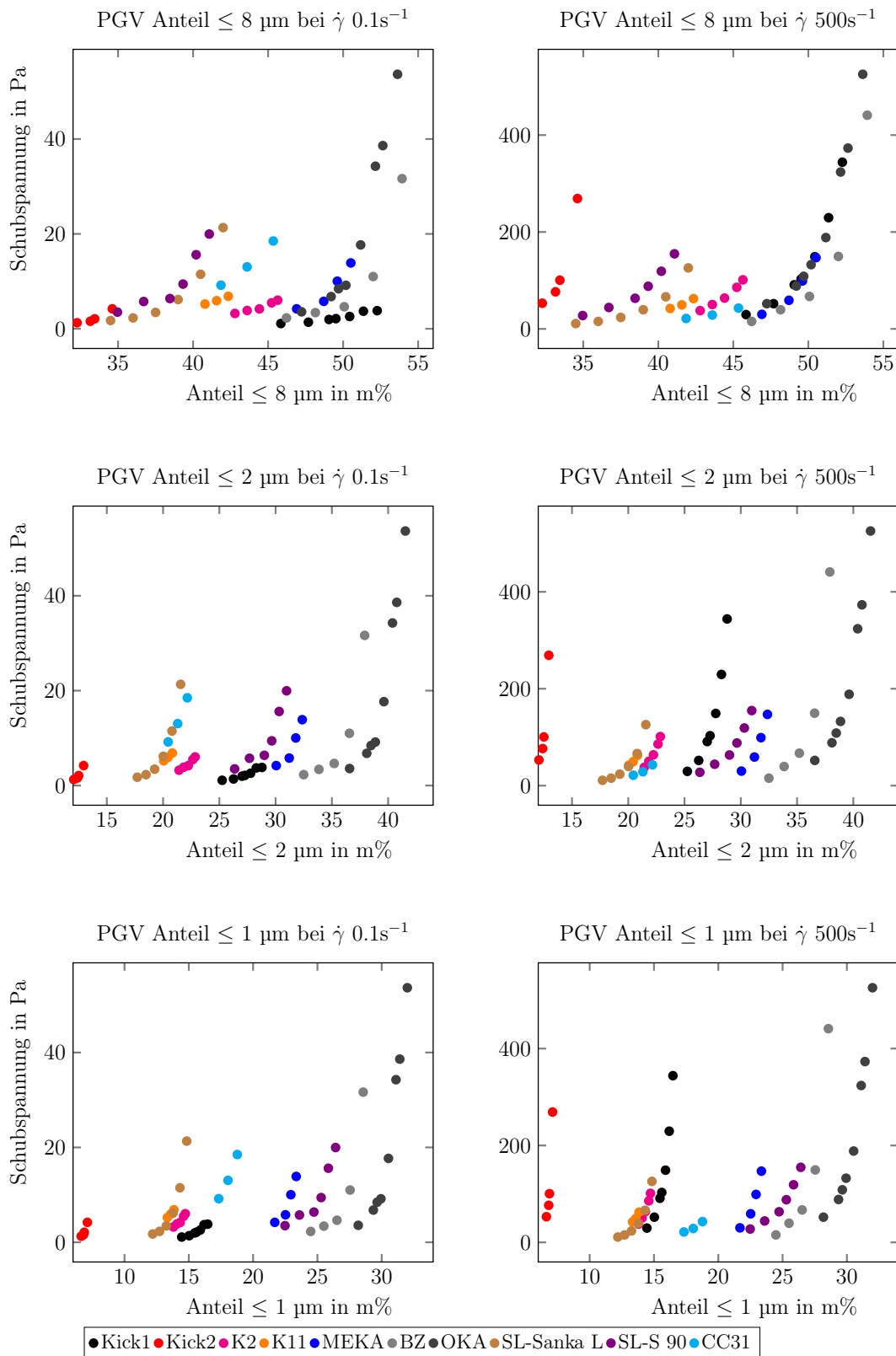


Abb. 8.2.: Darstellung der ≤ 8 , 2 und $1 \mu\text{m}$ Partikelgrößenanteile in der Suspension gegen die Schubspannung, gemessen bei einer Scherrate von $0,1$ und 500 s^{-1} . Die Partikelgrößenfraktion in der Suspension wurde nach der Methode der Sedimentation im Schwerefeld bestimmt.

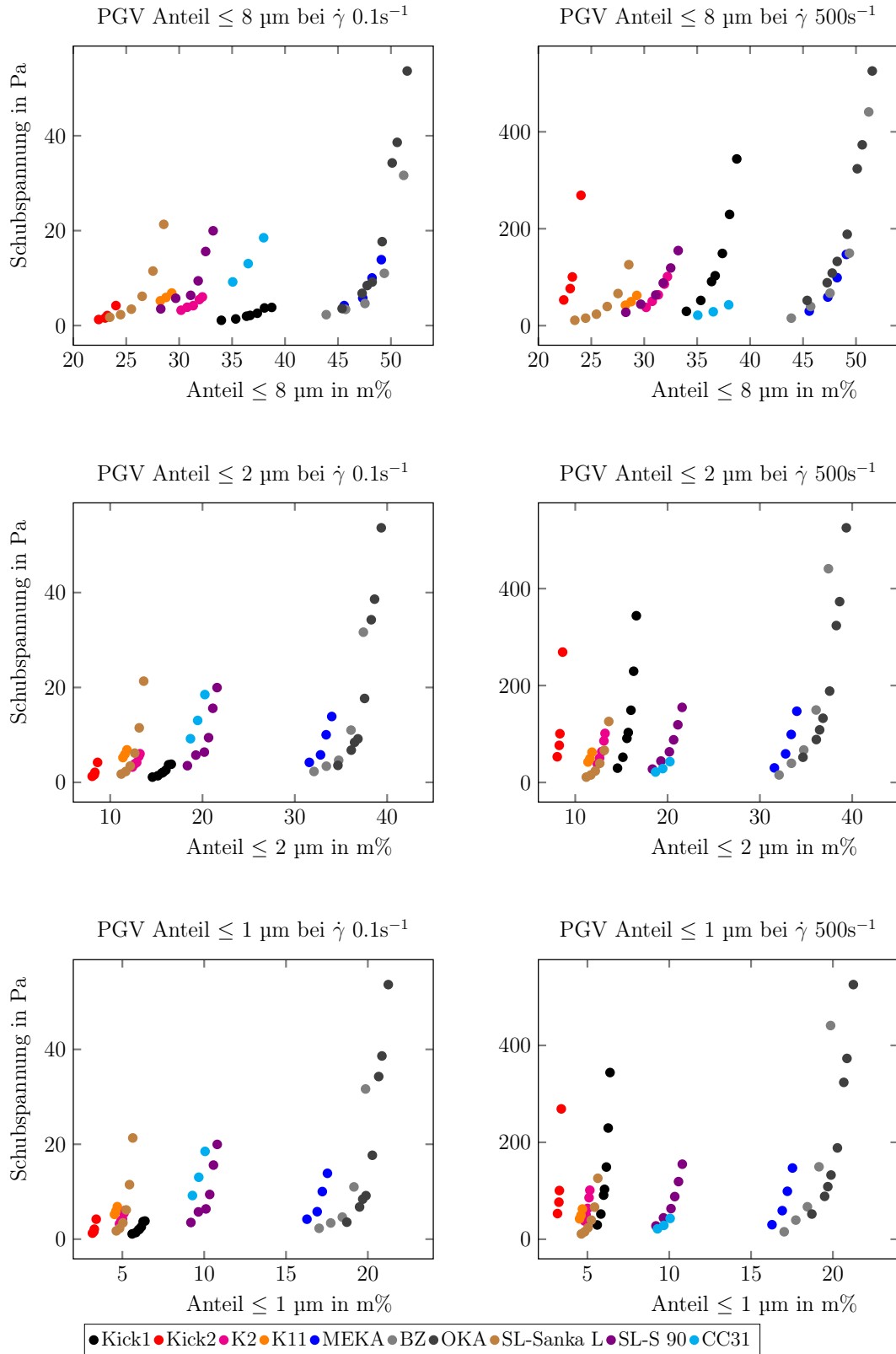


Abb. 8.3.: Darstellung der ≤ 8 , 2 und $1 \mu\text{m}$ Partikelgrößenanteile in der Suspension gegen die Schubspannung, gemessen bei einer Scherrate von $0,1$ und 500 s^{-1} . Die Partikelgrößenfraktion in der Suspension wurde nach der Methode der Laserbeugungs-Partikelgrößenanalyse bestimmt.

In den Abbildungen 8.4 und 8.5 sind die DHM-freien und die optimal verflüssigten Versuchsreihen, ebenfalls exemplarisch an den Partikelgrößenfraktionen kleiner als 8, 2 und 1 μm in Korrelation zur gemessenen Schubspannung dargestellt. Wie bereits in den Abbildungen 8.2 und 8.3, der Versuchsreihen mit 0,2 m% DHM bezogen auf den Feststoffanteil können keine direkten Korrelationen zwischen den Kornfraktionen und der Schubspannung festgestellt werden. Die Kombination aus Partikelgrößenverteilung und der Schubspannung bei der jeweiligen Scherrate erlaubt die Vorhersage der Schubspannung des Einzelrohstoffes über Extrapolation der zu berechnenden Potenzfunktion in Abhängigkeit des Partikelgrößenanteiles in der Suspension. Dies gilt ebenso für den Feststoffanteil in der Suspension. Somit folgen die Rohstoffsuspensionen der Form der Krieger-Dougherty-Gleichung [KD59]. Der unmittelbare Zusammenhang des Fließverhaltens mit dem Feststoffanteil kann nur als qualitativ angesehen werden, da die Parameter der kritischen Packungsdichte und der intrinsischen Viskosität nicht für asphärische, nichtnewtonsche, konzentrierte und multidisperse Partikel vorhersagbar sind [Her02]. Daher wurden die Modellparameter nach Abschnitt 4.2 ermittelt und mit den Fließeigenschaften der Rohstoffsuspensionen korreliert. Die massebezogene Oberfläche der Rohstoffe, berechnet mit dem Packungsfaktor²⁴ n und d' nach Gleichung 4.22 und die kleinste erwartete Porosität, zur Berechnung des Abstandes der Partikel in einer Suspension, nach Gleichung 4.18 sind in Tabelle 8.1 aufgeführt.

Tab. 8.1.: Die ermittelten Modellparameter der Dinger und Funk, und RRSB Auswertung.

Rohstoff	Packungs- faktor n	SSA_{RRSB} in $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	SSA in $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	kl. er- wartete Porosität in Vol%
Kick1	0,97	15,06	10,85	12,07
Kick2	1,02	5,56	6,08	16,49
Kaolin K2	0,84	17,95	7,28	10,91
Kaolin K11	0,66	85,94	8,31	9,59
MEKA	0,76	41,86	16,15	9,91
BZ	0,78	54,98	17,5	11,94
OKA	0,81	67,05	18,59	13,57
SL-SanKa L	0,80	22,19	16,37	9,99
SL-S90	0,49	4349	32,29	17,43
CC31	0,81	31,12	12,20	15,82

²⁴Zur Ermittlung von S_v (Massenbezogene Oberfläche nach dem RRSB-Modell).

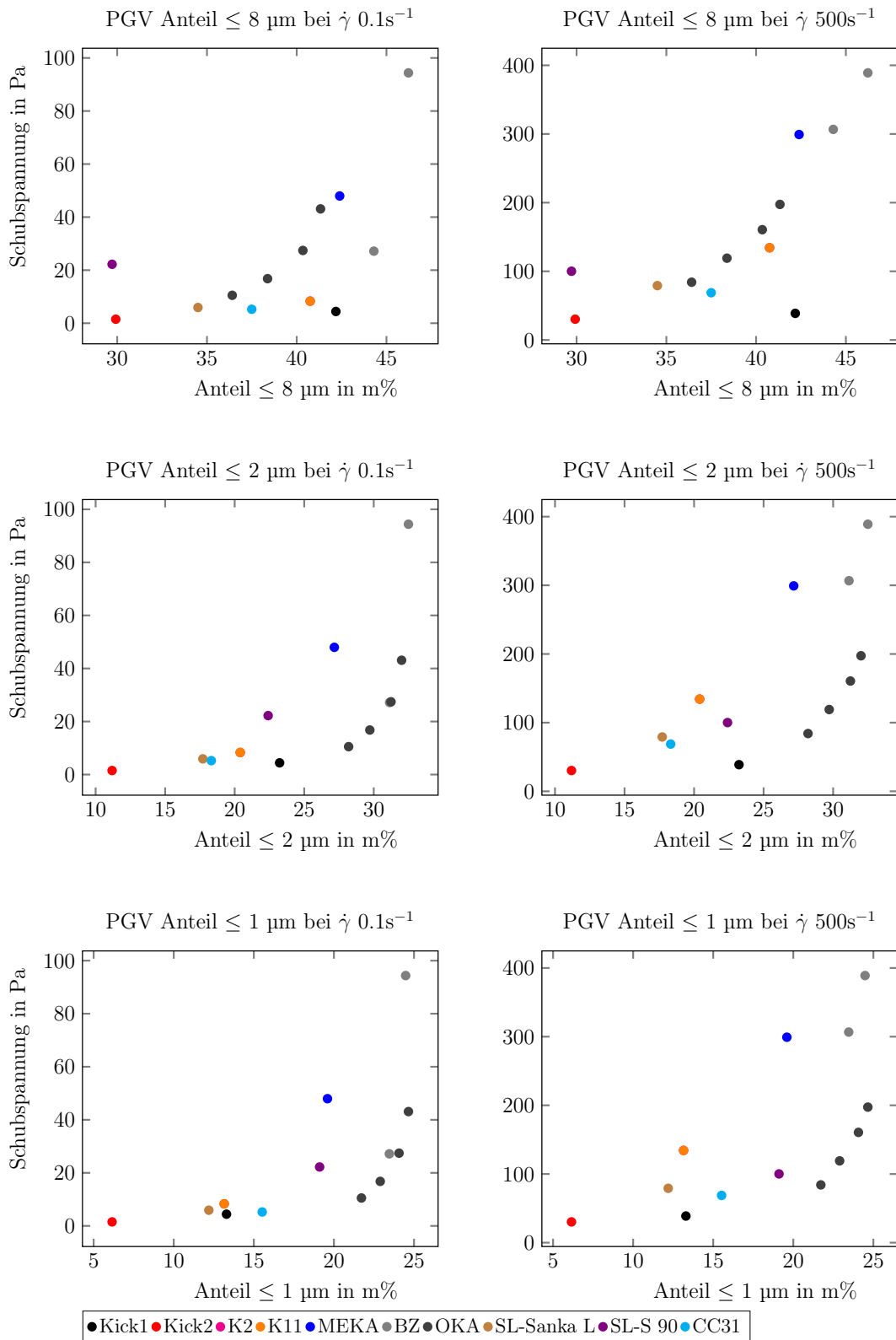


Abb. 8.4.: Darstellung der ≤ 8 , 2 und $1 \mu\text{m}$ Partikelgrößenanteile in den DHM freien Suspensionen gegen die Schubspannung, gemessen bei einer Scherrate von $0,1$ und 500 s^{-1} . Die Partikelgrößenfraktion in der Suspension wurde nach der Methode der Laserbeugung bestimmt.

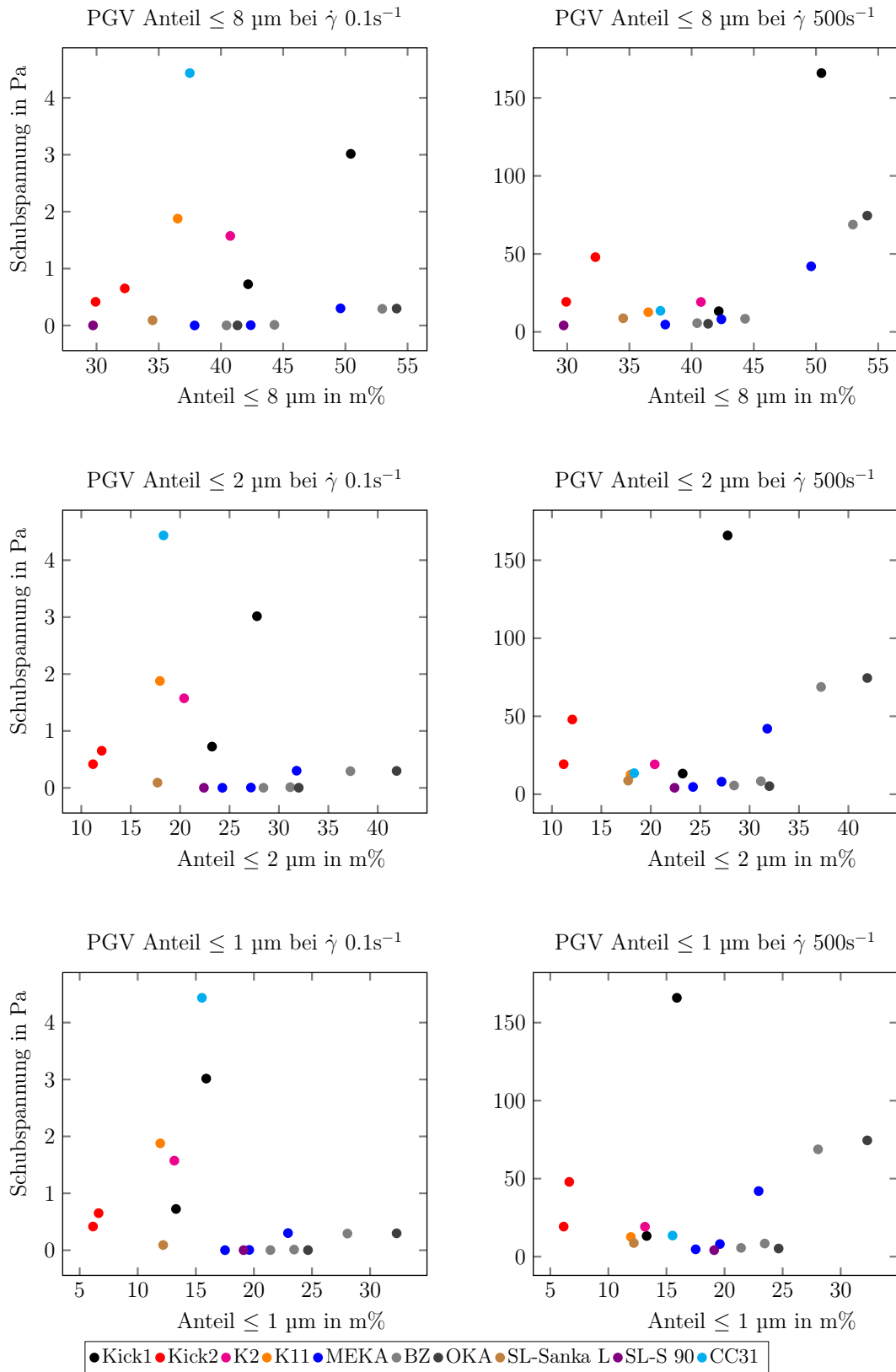


Abb. 8.5.: Darstellung der ≤ 8; 2 und 1 μm Partikelgrößenanteile bei optimalem DHM Anteil in der Suspensionen gegen die Schubspannung, gemessen bei einer Scherrate von 0,1 und 500 s⁻¹. Die Partikelgrößenfraktion in der Suspension wurde nach der Methode der Sedimentation im Schwerfeld bestimmt.

8.1.2. Einfluss der PGV-Modellparameter

In Abbildung 8.6 ist der Parameter des Partikelabstandes in der Suspension in Abhängigkeit der Schubspannung bei Hoch- und Niedrigscherraten der optimal verflüssigten Rohstoffsuspensionen dargestellt. Bei hohen Scherraten zwischen 500 und 20 s^{-1} beschreibt die resultierende Schubspannung mit ihrem Verlauf eine Potenzfunktion mit negativem Exponenten. Der bessere Zusammenhang der Hochscherraten mit den Modellparametern kann mit der unidirektionalen Ausrichtung der Partikel und den reduzierten Netzwerkstrukturen in der Suspension erklärt werden. Die Rohstoffsuspension des Rohstoffes SL-S90 weist erst bei niedrigeren Partikelabständen gleiche Schubspannungswerte im Vergleich zu den anderen Kaolinen auf. Dafür kann die bessere Packungsdichte nach Tabelle 8.1, aber auch der durch die hohe spezifische Oberfläche bedingte, geringere Feststoffanteil verantwortlich sein. Die niedrigen Scherratenbereiche zeigen eine Korrelation zwischen den Rohstoffen MEKA, BZ und OKA.

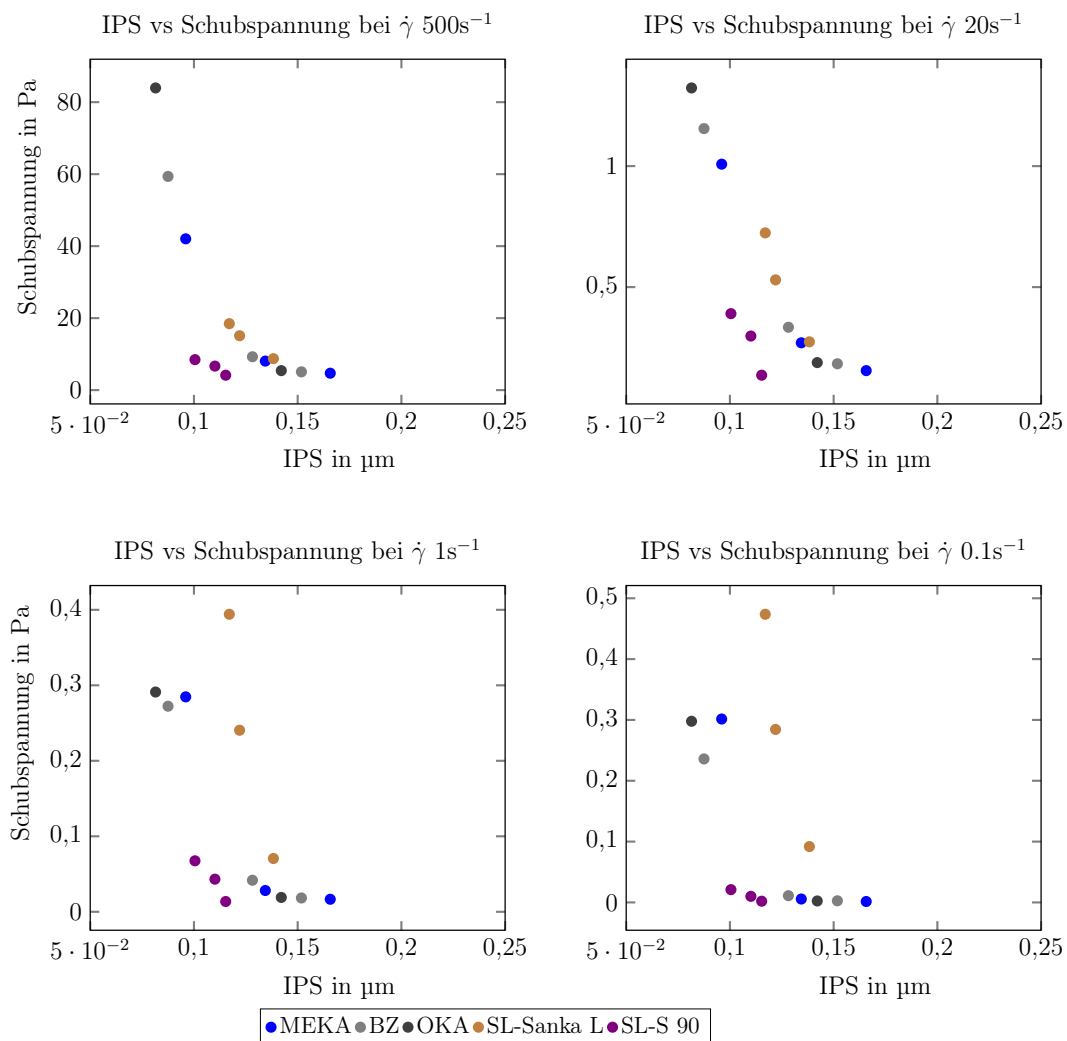


Abb. 8.6.: Der Partikelabstand der optimal verflüssigten Rohstoffsuspensionen und die resultierenden Schubspannungen bei Hoch- und Niedrigscherraten.

Die Schubspannung in Abhängigkeit der Partikelabstände der Feststoffanteilvariationsreihe bei Hoch- und Niedrigscherraten ist in Abbildung 8.7 dargestellt.

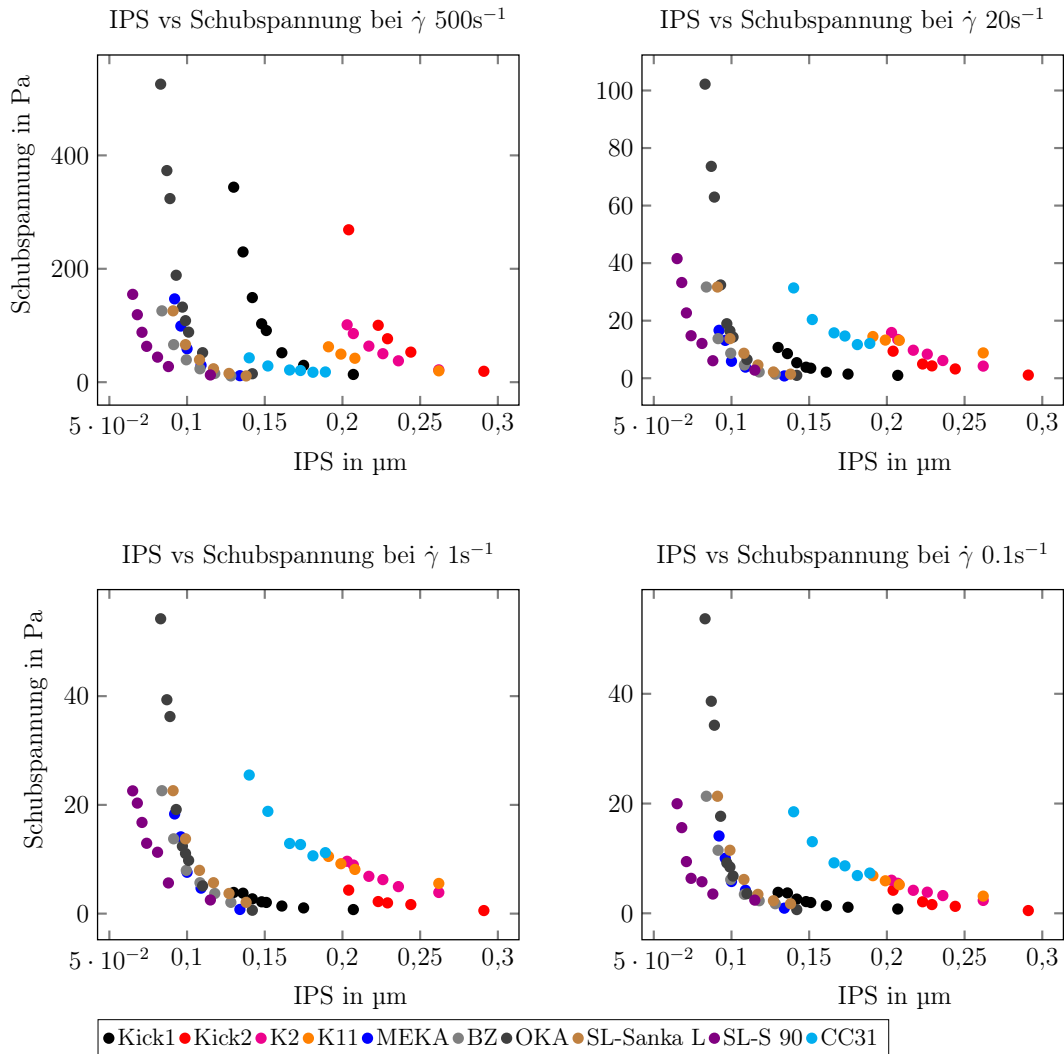


Abb. 8.7.: Der Partikelabstand der Feststoffvariationsreihe und die resultierenden Schubspannungen bei Hoch- und Niedrigscherraten.

Wie in Abbildung 8.6 sind Zusammenhänge zwischen den mit Natriumkarbonat verflüssigten Kaolinen festzustellen. Unterhalb einer Scherrate von etwa 20 s⁻¹ zeigen die schlecht mit Natriumkarbonat zu verflüssigenden Kaoline, mit Ausnahme des Kaolin Kick1, welcher in Abbildung 8.7 eine Zwischenstellung einnimmt, Korrelation auf den Partikelabstand und die Schubspannung. Diese Zwischenstellung ist nicht mit den ermittelten Rohstoffdaten, aufgelistet in Anhang C, erklärbar. Allerdings ist zu vermuten, dass die zur Reduktion der Einflussfaktoren festgelegte DHM-Konzentration mehr Auswirkung auf den Rohstoff Kick1, verglichen mit K11, K2, CC31 und Kick2, aber weniger als auf die Rohstoffe MEKA, BZ, OKA SL-SanKa-L und SL-S90, hat. Zwischen den DHM freien Rohstoffsuspensionen konnten keine Korrelationen im Bezug zwischen dem Partikelabstand und der Schubspannung festgestellt werden. Dies ist

auf die starken Wechselwirkungen und den undefinierten Zustand (pH-Wert-Bereich, Abschirmung durch die diffuse Doppelschicht der Partikel) zwischen den Partikeln zurückzuführen. Die massespezifische Oberfläche in der Suspension nach der Berechnung des Rosin,Rammler,Sperling und Bennett (RRSB)-Modells weist in keinem Fall der gemessenen Rohstoffsuspensionen Korrelationen auf. Darüber hinaus wurde aufgrund der sehr geringen Packungsdichte des Rohstoffes SL-S90 ein unrealistisch hoher Wert von $4350 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ für die massebezogene spezifische Oberfläche errechnet. Dies schließt die Möglichkeit einer weiteren Korrelation mit dem Oberflächenparameter des RRSB-Modells aus.

8.1.3. Einfluss der spezifischen Oberfläche auf das Fließverhalten

Um den Einfluss der spezifische Oberfläche (SSA) auf die resultierende Schubspannung und somit auf das Fließverhalten der Rohstoffsuspensionen feststellen zu können, wurde die nach Abschnitt 3.3 bestimmte spezifische Oberfläche, die durch den Rohstoff in die Suspension eingebracht wurde, in das Verhältnis zu den Schubspannungen bei Hoch- und Niedrigscherraten gesetzt. Abbildung 8.8 stellt die Korrelationsbeziehungen der spezifischen Oberfläche zur Schubspannung der Feststoffvariationsreihe aus Abschnitt 7.1 dar. Die Rohstoffe SL-SanKa L, MEKA, BZ und OKA ergeben, unabhängig der vorgegebenen Scherrate, nahezu gleiche Schubspannungswerte in Abhängigkeit der eingebrachten Oberfläche. Die Rohstoffe Kick2, Kaolin K2 und Kaolin K11 weisen bei niedrigen Belastungen ebenfalls eine Abhängigkeit der Schubspannung von der eingebrachten spezifischen Oberfläche auf. Aufgrund der reduzierten Wirkung von Natriumkarbonat auf diese Rohstoffe werden die Schubspannungen bei geringeren Werten der spezifischen Oberfläche erreicht. Ein allgemeingültiger Zusammenhang kann allerdings nicht formuliert werden. Weitere Zusammenhänge im Bezug auf DHM-freie und optimal verflüssigte Rohstoffsuspensionen können nicht getroffen werden.

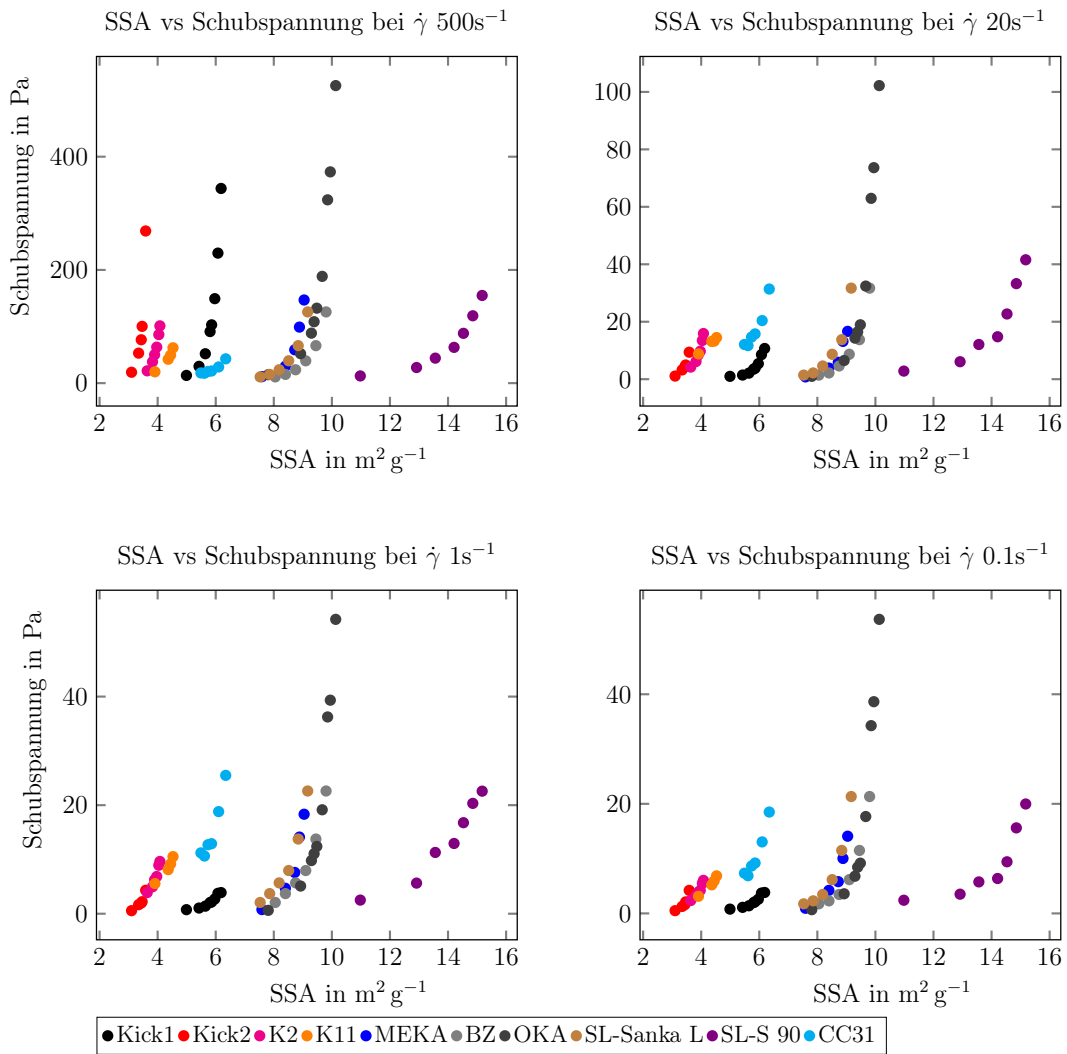


Abb. 8.8.: Die durch den Rohstoff eingebrachte spezifische Oberfläche der Feststoffvariationsreihe und die resultierenden Schubspannungen bei Hoch- und Niedrigscherraten.

8.1.4. Einfluss der Rohstoffmineralogie auf das Fließverhalten

Dieser Abschnitt dient der Beschreibung der Abhängigkeit des rheologischen Verhaltens der Rohstoffsuspensionen zum Mineralbestand der Rohstoffe. In Tabelle 8.2 sind die nach Abschnitt 4.1 errechneten Mineralphasenanteile aufgeführt. Aufgrund der Auflösungsgrenze des zur XRPD verwendeten Röntgendiffraktometers ist die Mineralphasenanalyse aus Tabelle 8.2 nicht zu 100 m% vollständig. Die im Röntgendiffraktogramm signifikant zu differenzierenden Mineralphasen wurden zur quantitativen Berechnung der Anteile nach Abschnitt 3.7 verwendet. Auffällig ist das Fehlen von Glimmer- und Feldspatrückständen der Rohstoffe OKA, BZ und MEKA.

Tab. 8.2.: Ergebnisse der quantitativen Mineralphasenberechnung der Rohstoffe nach dem in Abschnitt 4.1 beschriebenen Verfahren der normativen/rationalen Analyse.

Rohstoff	Mineral in m %	Mineral in m %	Mineral in m %
Kick1	Orthoklas 12,5	Kaolinit 87	Quarz 0,5
Kick2	Orthoklas 8,7	Kaolinit 80	Quarz 9
Kaolin K2	Orthoklas 6,3	Kaolinit 85,4	Quarz 5,6
Kaolin K11	Orthoklas 6,9	Kaolinit 83,4	Quarz 6,6
MEKA		Kaolinit 78	Quarz 20
BZ		Kaolinit 82	Quarz 15
OKA		Kaolinit 85,5	Quarz 12,5
SL- SanKa L	Illit 16,8	Kaolinit 70,9	Quarz 11,2
SL-S90	Illit 30,3	Kaolinit 30,3	Quarz 33
CC31	Orthoklas 13,8	Kaolinit 84,7	Quarz 0

Die Plausibilität dieses Ergebnisses kann mit Hilfe der RFA-Analysen bestätigt werden. Die Konzentrationen an Alkali- und Erdalkalimetallen ist bei den Rohstoffen OKA, BZ und MEKA im niedrigen m %-Bereich, sodass nur minimale Anteile an Feldspat- und Glimmermineralen vorliegen können. Die Rohstoffe aus der Region Seilitz-Löthain (SL) weisen neben der Kaolinit- und Quarzphase überwiegend das Tonmineral Illit auf. Die Kaoline aus der Region Hirschau (HS) hingegen enthalten neben Kaolinit und Quarz hauptsächlich den Kalifeldspat Orthoklas. Die Kaoline aus HS und SL weisen ebenfalls niedrige, im m %-Bereich befindliche, Anteile an Na₂O, CaO und MgO auf, allerdings, abweichend zu den Rohstoffen OKA, BZ und MEKA, K₂O-Gehalte zwischen 2,25 und 3,93 m % auf. Eine Gegenüberstellung der Mineralphasen Kaolinit, Quarz und Illit ist exemplarisch am Beispiel der Rohstoffe SL-Sanka L und Kick2 im Röntgendiffraktogramm in Abbildung 8.9 dargestellt.

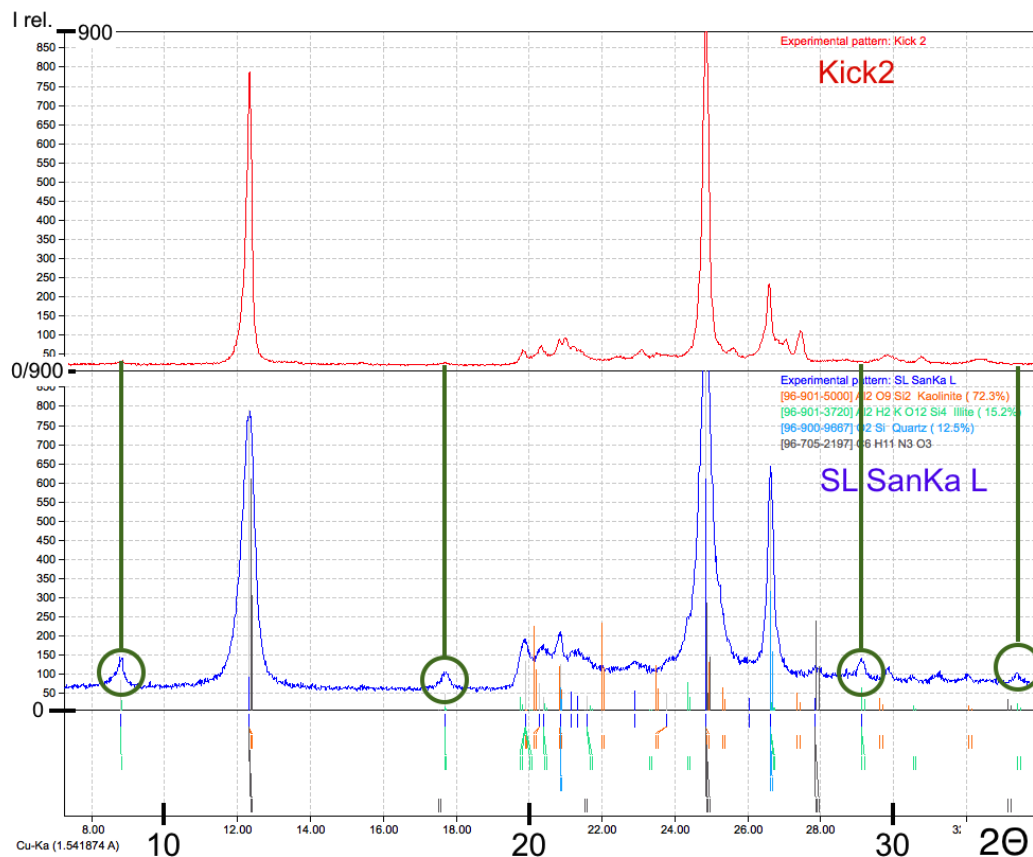


Abb. 8.9.: Gegenüberstellung der Röntgendiffraktogramme der Rohstoffe SL SanKa L und Kick2 der Lagerstätten Seilitz-Löthain (SL) und Hirschau (HS). Die Kaoline der Lagerstätte SL zeigen deutliche Illit-Peaks (umkreist und dunkelgrün). Die Kaoline aus der Region HS enthalten neben den Kaolinit- und Quarzmineralen hauptsächlich Orthoklas.

Neben der CIPW-Berechnung der hauptsächlich vorgefundenen Mineralanteile wurden auch klassische Berechnungen, wie sie auch in Rohstoffdatenblättern vorzufinden sind, der Ton-, Feldspat- und Quarzkomponenten nach dem Prinzip der normative Analyse (NA) durchgeführt. Die Berechnung der Mineralphasenanteile nach der NA erfolgte auf Feldspat- und Glimmerbasis. Zur Betrachtung des Einflusses des Kaolinitanteiles in der Suspension wurde dieser der resultierenden Schubspannung, erneut bei hohen und geringen Scherbelastungen, gegenübergestellt. Abbildung 8.10 zeigt die gemessenen Schubspannungswerte im Bezug zu den Kaolinitanteilen in den Suspensionen der Feststoffvariationsreihe. Unabhängig der Scherrate und ungeachtet der Berechnungsmethode der Mineralphasenanteile besteht kein direkter mathematischer Zusammenhang des Kaolinitgehaltes zur resultierenden Schubspannung. Tendenziell sind die in Abbildung 8.10 höheren Konzentrationen an Kaolinit die Orthoklas enthaltenden Kaoline und erlauben somit höhere Kaolinitgehalte bei gleicher Schubspannung der Suspension. Diese Aussage kann allerdings nicht generalisiert werden, da weitere, für dieses Verhalten ursächliche, Rohstoffeigenschaften verantwortlich sein können. Explizit zu beachten ist die niedrige spezifische Oberfläche dieser Kaoline. Wird diese wie in Ab-

schnitt 8.1.3 auf den spezifischen Wasserbedarf pro m^2 bezogen fällt der erhöhte Wasserbedarf pro m^2 der Oberfläche auf. Aus absoluter Perspektive kann jedoch mehr Feststoff/Mineralphase in die Suspension eingebracht werden. Weiterhin unabhängig von der Methode und der Scherrate sind die Kaoline mit Illit-Anteil und somit mit dem geringsten Kaolinitanteil in der Suspension. Die Relativierung kann auch durch Addition des Illit-Beitrages zum Tonmineralanteil, wie in Abbildung 8.11 verdeutlicht wird, nicht vollständig erfolgen. Der Rohstoff SL-SanKa L (in Abbildung 8.11 jeweils grau und rechts) passt nach Berechnung des gesamten Tonmineralanteiles in der Suspension gut in die Bandbreite der restlichen Kaoline. Der Rohstoff SL-S90 hingegen weicht erkennbar von dem Verhalten der anderen Kaoline ab. Dies kann durch die hohe spezifische Oberfläche, dem hohen Anteil am Tonmineral Illit und dem geringen Anteil an Kaolinit qualitativ erklärt werden.

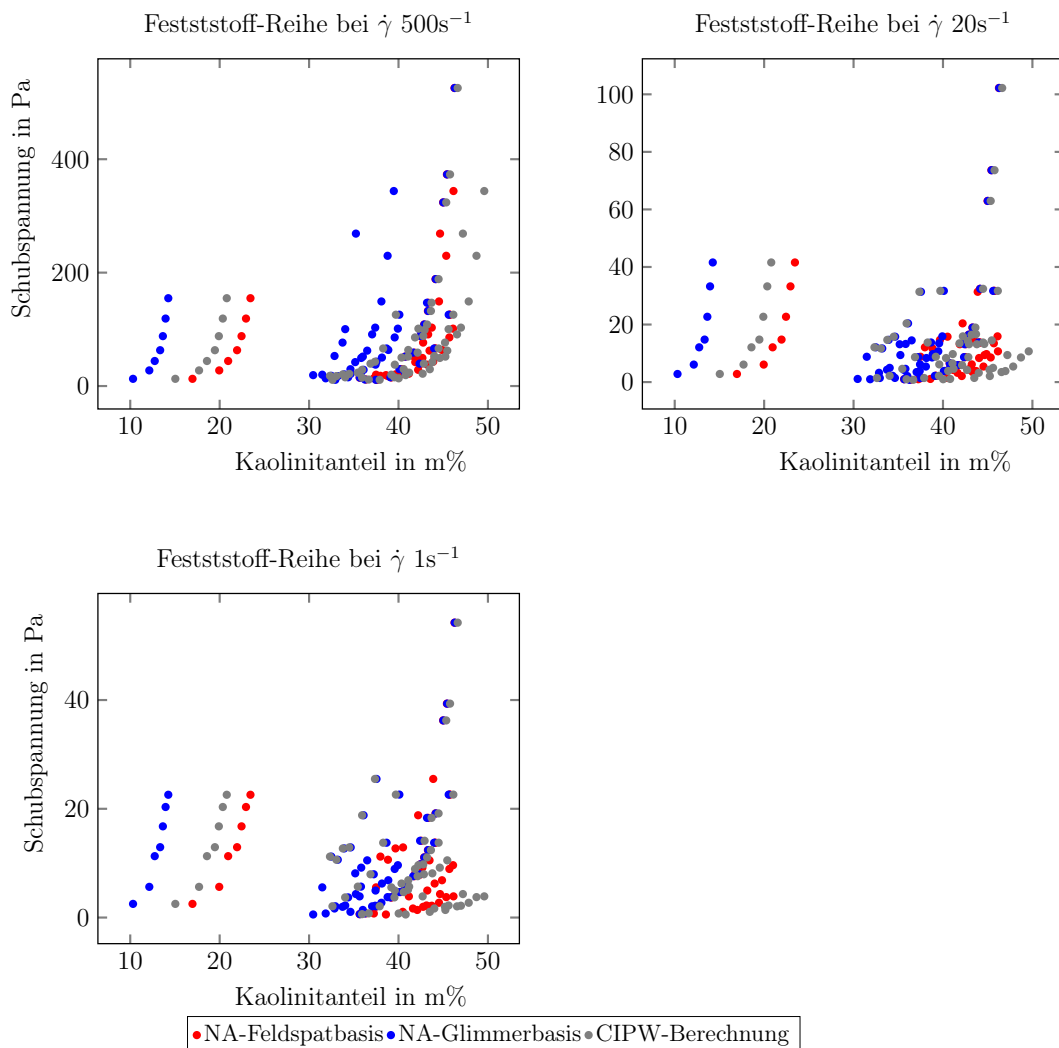


Abb. 8.10.: Abhängigkeit der Feststoffvariationsreihe von dem Kaolinitanteil in der Suspension bei hohen und niedrigen Scherraten.

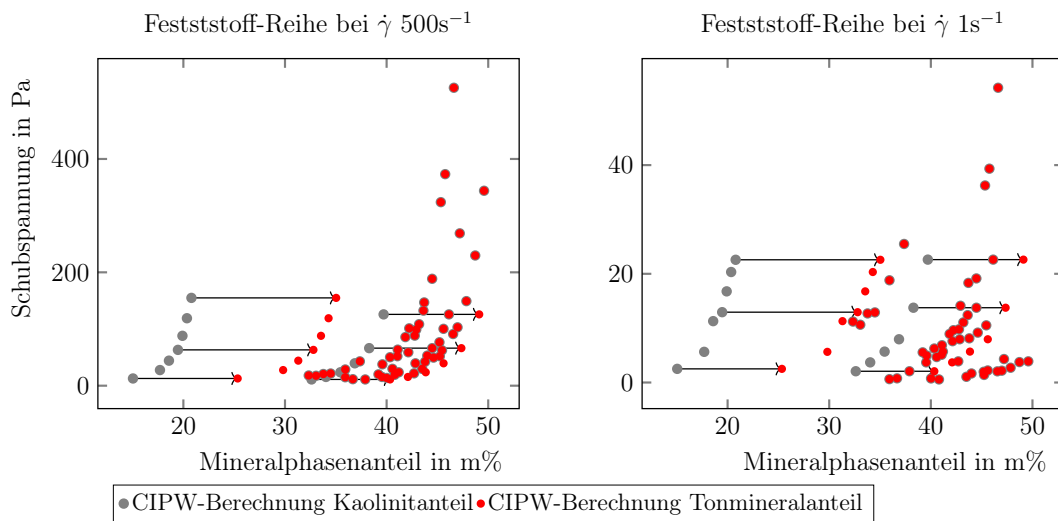


Abb. 8.11.: Abhängigkeit der Feststoffvariationsreihe vom gesamten Tonmineralanteil (rot) und vom Kaolinitanteil (grau) in der Suspension bei hoher und niedriger Scherrate.

Die Versuchsreihe am Punkt der optimalen Verflüssigung der Rohstoffe zeigt keinen Zusammenhang der Schubspannung mit dem Tonmineralanteil, berechnet nach der NA auf Glimmer- und Feldspatbasis. Im Hochscherratenbereich kann ein mathematischer Zusammenhang zwischen des gesamten Tonmineralanteiles in der Suspension und der Schubspannung festgestellt werden. Der Rohstoff SL-S90 wurde aufgrund des geringen Kaolinit- und erhöhten Illit-Anteiles nicht in die Berechnung der exponentiellen Regression einbezogen. Die Beziehung des Tonmineralanteiles und der resultierenden Schubspannung ist in Abbildung 8.12 dargestellt.

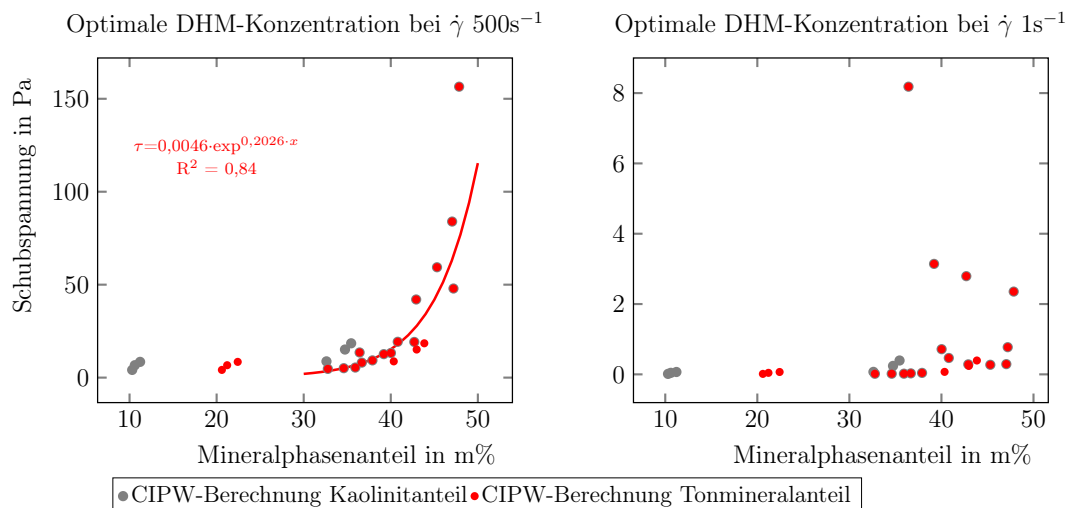


Abb. 8.12.: Abhängigkeit der Schubspannung vom Tonmineralphasenanteil in der Suspension bei hohen und niedrigen Scherraten. Es ist ein mathematischer Zusammenhang der Schubspannung bei Hochscherraten und dem Tonmineralphasenanteil der Kaoline erkennbar.

Im Niedrigscherratenbereich der optimal verflüssigten Rohstoffsuspensionen kann aufgrund des höheren Einflusses von interpartikulären Wechselwirkungskräften zwischen

den Tonmineralen und der resultierenden Schubspannung kein Zusammenhang festgestellt werden. Die unverflüssigten Rohstoffsuspensionen weisen im mittleren und hohen Scherratenbereich eine lineare Abhängigkeit des Kaolinitanteiles in der Suspension, wenn dieser nach der NA auf Glimmerbasis und ohne den Rohstoff SL-S90 berechnet wird, auf. Im Niedrigscherratenbereich kann erneut keine Vorhersage der Schubspannung in Abhängigkeit des Tonmineralanteiles getroffen werden. Die Rohstoffsuspensionen ohne DHM-Anteil sind in Abbildung 8.13 aufgeführt.

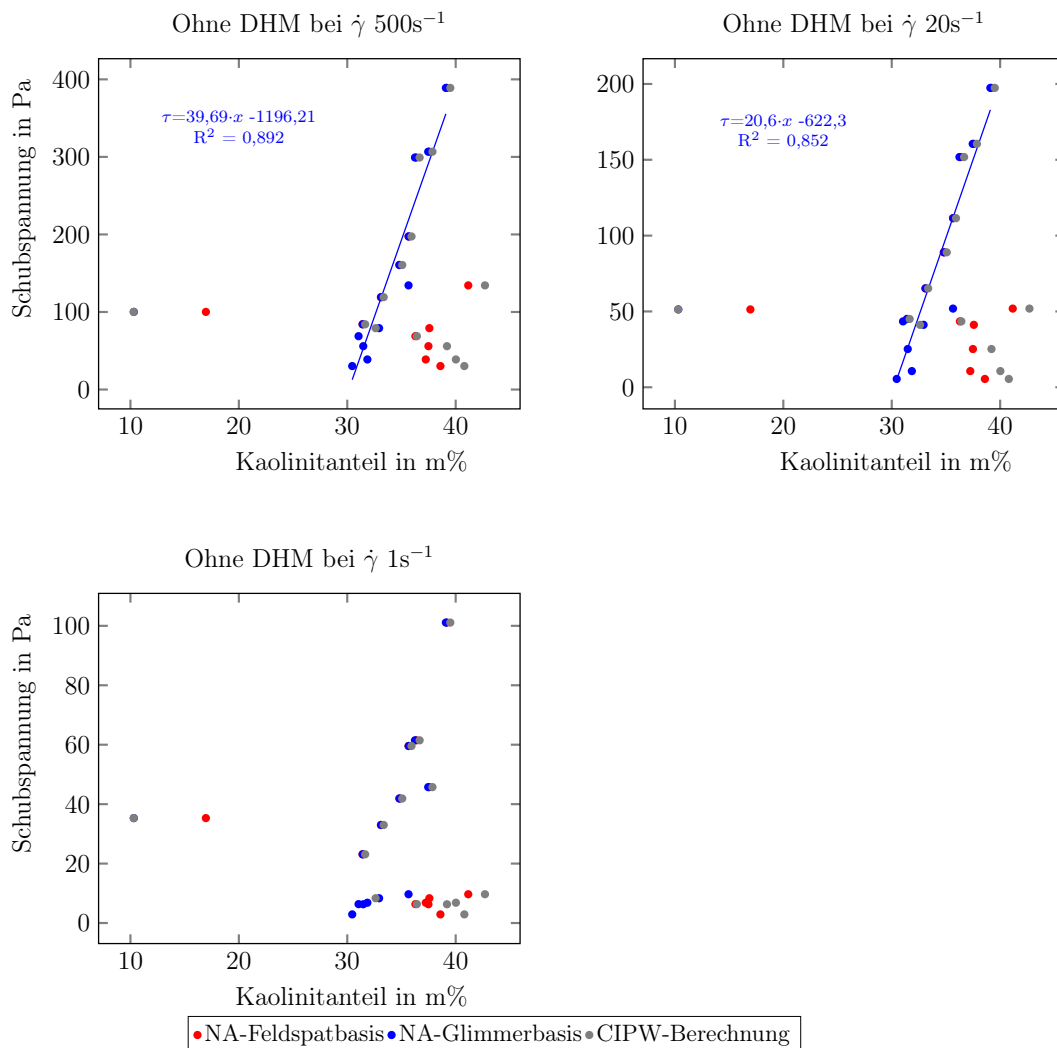


Abb. 8.13.: Abhängigkeit der Schubspannung vom Tonmineralphasenanteil in der Suspension ohne Zusatz von DHM bei hohen, mittleren und niedrigen Scherraten. Es ist ein mathematischer Zusammenhang der Schubspannung bei hohen und mittleren Scherraten und dem Kaolinitmineralphasenanteil nach Auswertung der Rohstoffe durch die normative Analyse auf Glimmerbasis erkennbar.

Trotz des akzeptablen Bestimmtheitsmaßes (R^2) kann dieses Ergebnis nicht allgemeingültig sein, da nur in zwei der hier beschriebenen Rohstoffe Illit²⁵ enthalten ist und

²⁵Dem Glimmermineral Muskovit strukturell ähnlich.

somit ein Großteil der Rohstoffe mit einem zu geringen Kaolinitanteil berechnet wurden. Dies ist durch den dreifachen Bedarf²⁶ an Al_2O_3 der Glimmerminerale, verglichen mit den Feldspatmineralen, und dem zur Bildung des Minerals Kaolinit reduzierten Anteils an Al_2O_3 zu erklären.

8.2. Untersuchung des Dispergierhilfsmiteleinflusses

Die in Tabelle 7.2 aufgeführten Versuchsreihen wurden nach den in Kapitel 4 beschriebenen Methoden gemessen und ausgewertet. Die Messwertdiagramme und Tabellen zu jedem Rohstoff sind in Anhang A dargestellt und aufgeführt. Die Rohstoffsuspensionen reagieren unterschiedlich ausgeprägt auf den Zusatz von Natriumkarbonat. Während die Rohstoffe Kick1, Kick2, K2, K11 und CC31 nur sehr geringfügige Reduktion der Viskosität mit Zusatz des DHM aufweisen, zeigen die Rohstoffe MEKA, BZ, OKA, SL-SanKa-L und SL-S90 eine starke Abhängigkeit des Fließverhaltens zur DHM-Konzentration. Tabelle 8.3 stellt den ermittelten Punkt der optimalen Verflüssigerkonzentration, bezogen auf den Feststoffanteil in m%, nach den unterschiedlichen Methoden aus Kapitel 4 der gut zu verflüssigenden Rohstoffsuspensionen gegenüber. Die ausführlichen Tabellen und Diagramme sind Anhang A zu entnehmen.

Tab. 8.3.: Mit unterschiedlichen Auswertemethoden ermittelte optimale Dispergierhilfsmittelkonzentration (in m%) der verschiedenen, gut zu verflüssigenden, Kaolinsuspensionen.

Rohstoff	Fläche zw. 0,1- 500 s ⁻¹	n nach KROMER	HERSCHEL- BULKLEY- Parameter	TI	SWI	neue Metho- de
MEKA	0,40	0,250	0,400	0,400	0,4	0,4
BZ	0,45	0,250; 0,350; 0,400; 0,500; 0,600	0,500	0,275	0,5	0,5
OKA	0,50	0,275; 0,600	0,400; 0,450	0,400	0,4	0,4
SL-SanKa L	0,30	0,275	0,400; 0,450	0,400	0,4	0,4
SL-S90	0,30	0,325	0,325	0,300	0,3	0,3

Nach Durchsicht der Fließkurven und Sprungversuche der Rohstoffe MEKA, BZ, OKA,

²⁶Molarer Anteil im Mineral

SL-SanKa-L und SL-S90 fällt auf, dass sich die Konzentration des DHM zur optimalen Verflüssigung²⁷ in Ruhe (Sprungversuch) und bei Belastung (Scherratentabelle) leicht unterscheiden. Diese Differenz der optimalen Konzentration in Abhängigkeit des Messverfahrens ist für jeden Rohstoff aus Tabelle 8.3 in Tabelle 8.4 aufgeführt.

Tab. 8.4.: Mit unterschiedlichen Auswertemethoden ermittelte optimale Dispergierhilfsmittelkonzentration in m% bei Belastung (Scherratentabelle) und in Ruhe (Sprungversuch).

Rohstoff	Sprungversuch	Fließkurve
MEKA	0,4	0,400-0,500
BZ	0,5	0,275-0,300
OKA	0,4	0,300-0,400
SL-SanKa L	0,4	0,300-0,400
SL-S90	0,3	0,300

Der Parameter des Thixotropieindex (TI) gibt im Fall der Rohstoffsuspension BZ einen zu geringen Wert des optimalen Verflüssigeranteiles wieder. Dies ist mit den festgelegten Abschnittszeiten zur Berechnung dieses Wertes zu begründen. Durch Auswertung des Strukturwiederaufbauindex werden, wie bei der in dieser Arbeit entwickelten Methode zur Auswertung des Sprungversuches, die Werte der optimalen DHM-Konzentration ermittelt. Die neuartige Methode zur Auswertung des Sprungversuches erlaubt über die Ermittlung der geringsten Zeitabhängigkeit hinaus auch die Beschreibung des qualitativen Verhaltens und die Berechnung wesentlichen Verhaltenswechseln. Die Auswertung der Fließkurven über die Fläche zwischen der absteigenden und aufsteigenden Fließkurve ist, wie auch die Auswertung nach HERSCHEL-BULKLEY und KROMER, nicht fähig, die DHM-Konzentration der geringsten Viskosität anzugeben. Allerdings beschreibt die Fläche zwischen den Kurven (gemessen nach Abschnitt 4.4.3) die Neigung eines Systems zum Aufbau oder Abbau von Strukturen in Abhängigkeit der Belastung und unabhängig der zeitlichen Einflüsse. Der Wert der kleinsten Fläche zwischen den Kurven entspricht demnach dem gleichmäßigsten Ab- und Aufbau von Strukturen in der Suspension. Die Untersuchungen der Verflüssigung an den Rohstoffsuspensionen MEKA, BZ, OKA, SL-SanKa-L und SL-S90 führen zu dem Schluss, dass auftretendes, dilatantes²⁸ Fließverhalten von Rohstoffsuspensionen nicht zwangsläufig den Punkt der Überverflüssigung [Hah87; JL13] kennzeichnet. Dies kann exemplarisch an den im Anhang dargestellten Rohstoffsuspensionen des Rohstoffes MEKA (Abbildung A.13, A.14 und A.15) veranschaulicht werden. Die aufsteigende Kurve (hellgrau) der Fließkurve aus Abbildung A.14 weist bereits bei einer DHM-Konzentration von

²⁷Wert der geringsten Viskosität.

²⁸Das Verfahren zur Ermittlung des Fließverhaltens unterscheidet sich von herkömmlichen Methoden.

0,15 m% Soda ab einer Scherrate von circa 20 s^{-1} dilatantes Fließverhalten auf. Wie der Abbildung A.13 zu entnehmen ist, wird durch weitere Zugabe an DHM die Zeitabhängigkeit und die Viskosität der Rohstoffsuspension um ein Vielfaches reduziert. Der n -Wert nach HAHN und KROMER kann aufgrund des Quotienten der logarithmischen Differenz der Scherraten und Schubspannungen von zwei Punkten durchaus bei höheren DHM-Konzentrationen Dilatanz abbilden. Allerdings geben diese Werte keine Auskunft über die Größe der Schubspannung und liegen im Rahmen dieser Versuchsreihen ebenfalls unter dem ermittelten Punkt der optimalen Verflüssigung der Rohstoffsuspensionen. Jede in dieser Arbeit erstellte Rohstoffsuspension, mit Natriumkarbonatzusatz, wechselt das Verhalten von strukturviskos zu dilatant. Auffällig ist jedoch die Erscheinung, dass trotz der Gleichgewichtsbedingung und im aufsteigenden Teil des Fließversuches stärker ausgeprägt, ein transienter²⁹ Schubspannungshügel entsteht [Met10]. Dieser muss, da die Messung der Schubspannung bei einer vorgegebenen Scherrate bis zu einem Gleichgewichtszustand stattfindet, ein Phänomen der Partikelstruktur und nicht, wie konventionell betrachtet, eine unvollständige Belastung von Flüssigkeitsschichten im Scherspalt und somit persistent³⁰ sein. Darüber hinaus wird vermutet, dass der persistente Schubspannungshügel der absteigenden Fließkurve kleiner ist, da das Suspensionsnetzwerk und die Partikel aus einem höheren Ordnungszustand kommen und der Aufbau von neuen Netzwerkstrukturen mit geringerem Energieeintrag, aufgrund des Strebens eines Systems nach dem geringsten Energiezustand, möglich ist. Das Aufbrechen der beim Aufbau gebildeten Netzwerkstrukturen und interpartikulären Wechselwirkungen benötigt dieser Vermutung nach mehr kinetische Energie. Bereits HOFMANN [HCF60; Hof64], BRÜCKNER [Br6] und HERRMANN [Her64] erkannten den Aufbau von Netzwerkstrukturen (Kartenhausgerüst) in Kaolinsuspensionen bei Entlastung, beziehungsweise die Zerstörung dieser Strukturen bei steigender Zufuhr mechanischer Energie durch Vibration. Mit ansteigender Zugabe von Natriumkarbonat als Dispergierhilfsmittel und somit Reduktion der partikulären Wechselwirkungskräfte verschwindet das Phänomen des persistenten Schubspannungshügels. Weiterhin auffallend ist die Änderung des Fließverhaltens zwischen Niedrig- und Mittelscherratenbereich. Die Rohstoffsuspensionen weisen ab einer Konzentration von etwa 0,2 m% DHM im Niedrigscherratenbereich strukturviskoses, ab mittleren Scherraten von etwa 20 s^{-1} hingegen dilatantes Verhalten auf. Um den Einfluss von möglichen Taylorwirbeln auf die Messung der Rohstoffsuspensionen zu überprüfen und somit die Plausibilität der auftretenden Dilatanz zu verifizieren, wurde ein mögliches

²⁹Zeitweiliger, vorübergehend auftretender Effekt.

³⁰Dauerhafter, permanent auftretender Effekt.

Auftreten von Taylorwirbeln nach Gleichung 8.1 und 8.2 berechnet [Tay23].

$$R_\omega \leq 45 \sqrt{\left(\frac{R_m}{(R_2 - R_1)} \right)} \quad (8.1)$$

$$R_\omega = \frac{R_m \omega (R_2 - R_1) \rho}{\eta} \quad (8.2)$$

Mit R_m dem Radius zur Spaltmitte, ω der Kreisfrequenz, ρ dem Litergewicht, R_2 dem Radius des Außenzylinders, R_1 dem Radius des Innenzylinders und η der Viskosität. Bei den in dieser Arbeit verwendeten Rohstoffsuspensionen ist das früheste Auftreten von Taylorwirbeln ab Scherraten von $\geq 320 \text{ s}^{-1}$ möglich. Dies ist allerdings nur bei den optimal verflüssigten Rohstoffsuspensionen zutreffend. Diese Suspensionen weisen bereits vor diesen Scherratenstufen und bei geringeren DHM-Konzentrationen dilatantes Verhalten auf. Somit ist die auftretende Scherverdickung ab mittleren Scherraten auf scherinduzierte Koagulation im primären Minimum des DLVO-Potentialdiagramms oder anderweitige Erhöhung der Volumina des Feststoffes und der Kolloide in der Suspension zurückzuführen [LSZ97; Tad12]. Daher ist das verflüssigte Verhalten von Kaolin-Wasser-Suspensionen als strukturviskos und dilatant zu beschreiben. Das strukturviskose Verhalten im Bereich der geringen Scherraten wird mit dem Zusammenbruch der Netzwerkstrukturen und der Partikelausrichtung erklärt. Die Dilatanz ab mittleren Scherraten kann mit der scherinduzierten Koagulation von Partikeln beschrieben werden. Um diese Effekte im Bezug zu industrienahen Suspensionen erkennen zu können, wurde nach dem Grundversatz aus Abschnitt 6.1 ebenfalls eine DHM-Reihe entwickelt. Der Hochscherbereich zwischen 20 und 500 s^{-1} ist in Abbildung 8.14 und der Niedrigscherratenbereich zwischen $0,1$ und 20 s^{-1} , in Abbildung 8.15 dargestellt. Die DHM-Konzentration ist auf den in der Rohstoffmischung enthaltenen Kaolin OKA in m% angegeben. Der industrienaher Porzellanversatz weist einige charakteristische Ähnlichkeiten zu den ausschließlich OKA enthaltenden Suspensionen auf. Die eher eintretende Dilatanz im Hochscherratenbereich des Porzellanversatzes wird durch den geringeren Partikelabstand³¹ in der Suspension ausgelöst. Der persistente Schubspannungshügel tritt in der OKA-Suspension ab einer DHM-Konzentration von $0,25 \text{ m\%}$ nicht mehr auf. Im Porzellanversatz ist dies nur bei einer weiteren, höheren, Konzentrationsstufe zu erkennen. Die Auswertung der in Abbildung 8.14 und 8.15 dargestellten Fließkurven zeigt darüber hinaus im Niedrigscherratenbereich zwischen $0,1$ und 20 s^{-1} den geringsten Flächeninhalt zwischen der absteigenden und aufsteigenden Fließkurve bei $0,5 \text{ m\%}$ Natriumkarbonat. Bei dieser Konzentration weist auch die Rohstoffsuspension des Rohstoffes OKA das Minimum auf. Weitere quantitative Übereinstimmungen konnten nicht festgestellt werden. Die geringste Schubspannung wird im Porzellanversatz (PV) bei $0,45 \text{ m\%}$

³¹ Volumenanteil von $41,5 \text{ Vol\%}$ des Porzellanversatzes zu $21,75 \text{ Vol\%}$ des OKA-Versatzes.

Soda, in der Rohstoffsuspension bei 0,35 m% Soda erreicht. Die Fläche zwischen den Fließkurven im Hochscherratenbereich ist im PV bei einer DHM-Konzentration von 0,4 m% minimal. Die Rohstoffsuspension erreicht das Minimum der Fläche zwischen den Fließkurven im Hochscherratenbereich bei 0,5 m% DHM-Konzentration. Da die Beobachtungen im Niederscherratenbereich des PV gut mit den OKA enthaltenden Rohstoffsuspensionen übereinstimmen, ist hier ein deutlicher Einfluss der Tonmineralkomponente zu Konstatieren. Dies wird durch Auswertung des Sprungversuches nach Abschnitt 4.5 bestätigt. Die Auswertung des Sprungversuches ist in Tabelle 8.5 aufgelistet. Der Punkt der optimalen Verflüssigung des PV liegt bei 0,45 m% Soda, bezogen auf den Kaolinanteil. Die Rohstoffsuspension des Kaolin OKA weist das Optimum der Verflüssigung bei 0,4 m% auf. Das Verflüssigungsoptimum sollte nach diesen Erkenntnissen im Niederscherratenbereich ermittelt werden, da in diesem Bereich die Netzwerkstrukturen der Tonminerale erhöhten Einfluss auf das Fließverhalten aufweisen, die im Hochscherratenbereich stärker durch Partikelbeladung und weitere nicht unmittelbar die Tonkomponente betreffende Einflüsse überlagert werden.

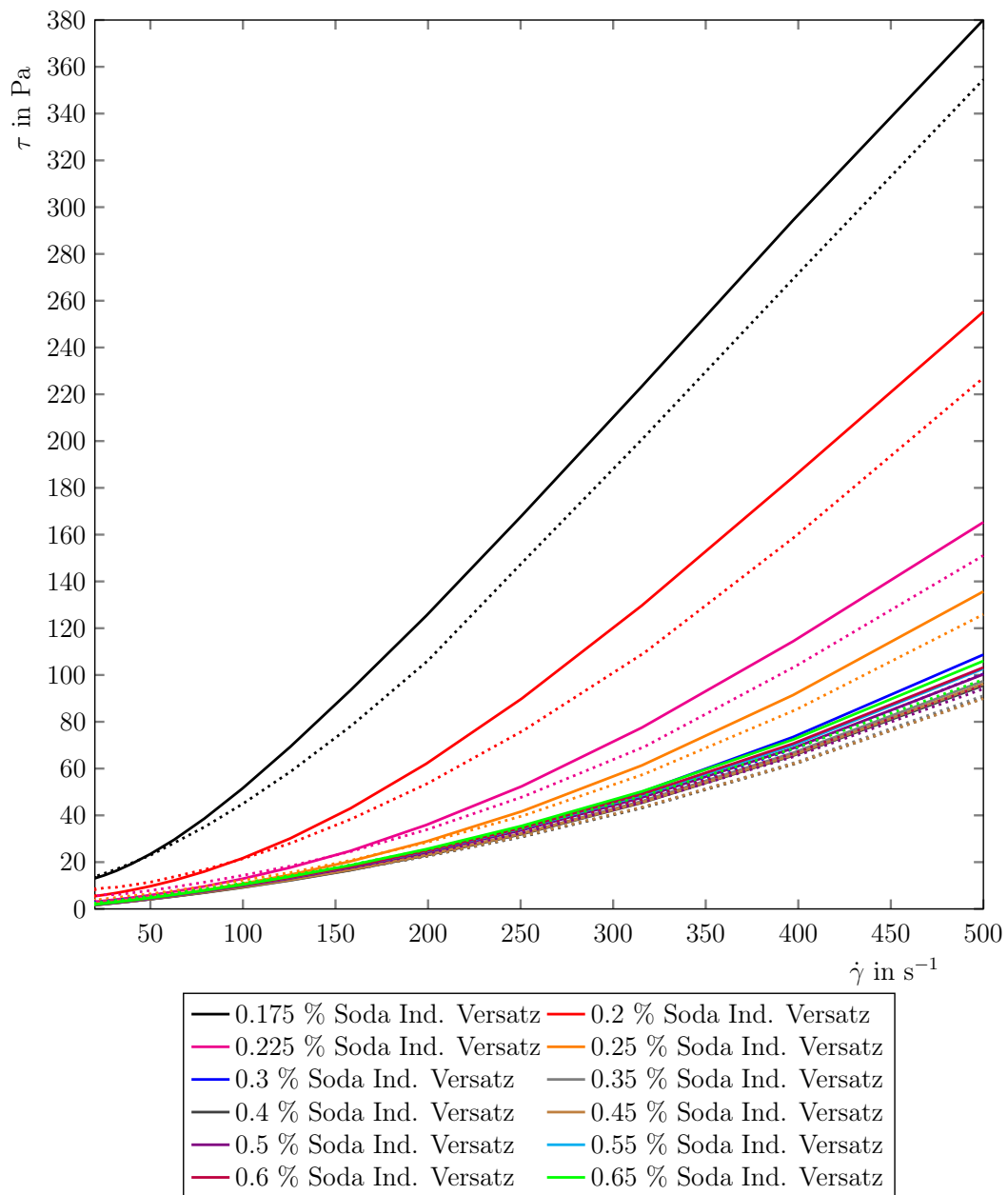


Abb. 8.14.: Darstellung des Scherratenbereiches zwischen 20 und 500 s^{-1} des industriennahen Versatzes mit unterschiedlichen Verflüssigungsstufen. Die Suspensionen fließen im Bereich dieser Scherraten dilatant. Der gepunktete Kurvenverlauf der Legendenfarbe entspricht der aufsteigenden Fließkurve des Versatzes.

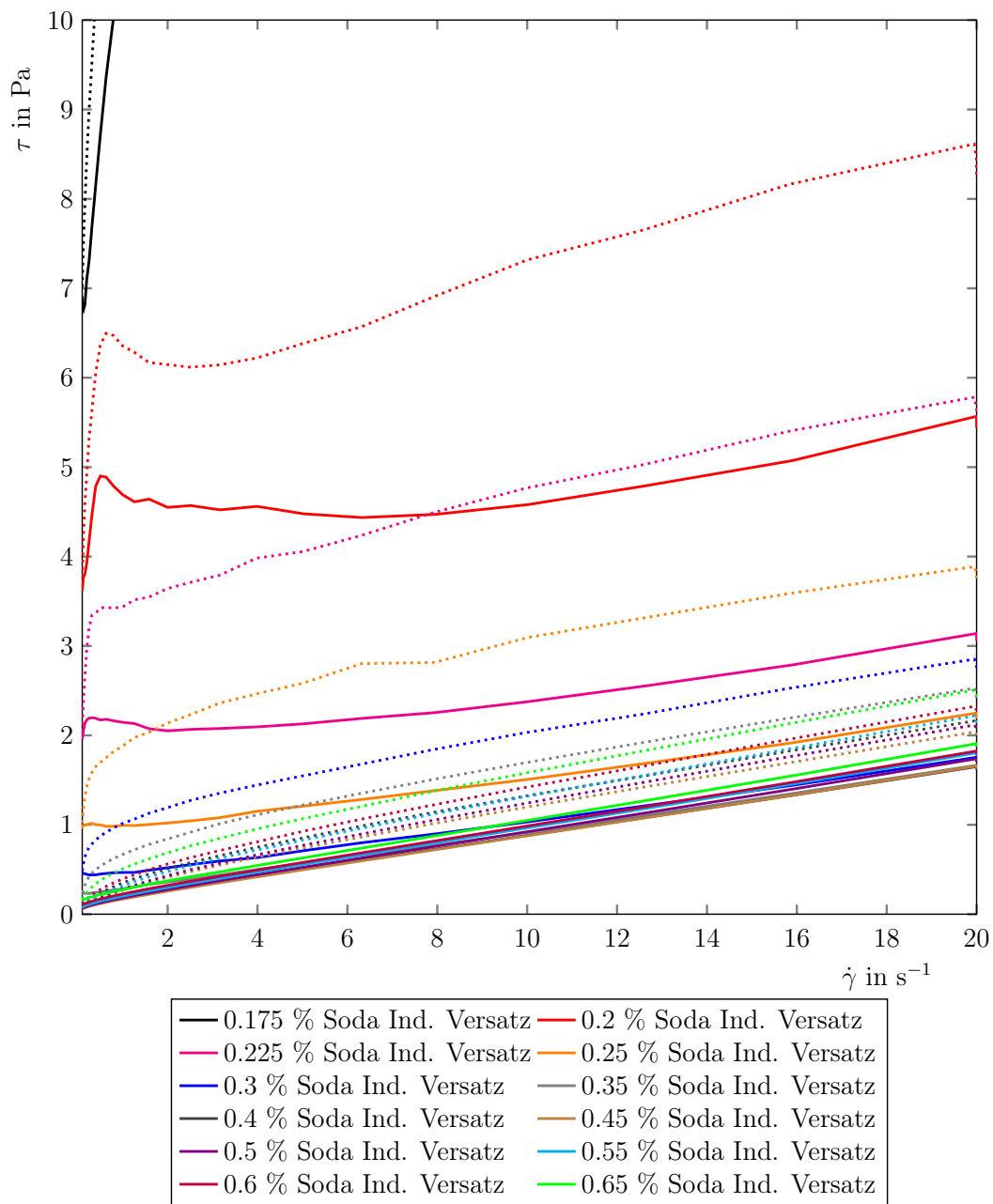


Abb. 8.15.: Darstellung des Scherratenbereiches zwischen $0,1$ und 20 s^{-1} des industrienahen Versatzes mit unterschiedlichen Verflüssigungsstufen. Die Suspensionen fließen im Bereich dieser Scherraten strukturviskos mit teilweise Ausprägung der persistenten Schubspannungshügel. Der gepunktete Kurvenverlauf der Legendenfarbe entspricht der aufsteigenden Fließkurve des Versatzes.

Tab. 8.5.: Übersicht der rheologischen Parameter für die unterschiedlichen Konzentrationen an Sodazusatz der PV-Suspensionen nach der in dieser Arbeit entwickelten Auswertemethode des Sprungversuches.

PV c_{Soda} in m%	Hoch- scher- bereich	Wieder- aufbau- bereich	$t _{\eta_{max}}$ in s	η_{max} in Pas	$t _{\eta_{wechsel}}$ in s	t der Bedin- gung P in s	MW(η) 660- 2040 s in Pas	c_{Soda} optimal in m%
0,175	rheopex	thixotrop	-	40,63	-	-	37,53	0,45
0,2	rheopex	thixotrop	-	30,63	-	390	25,69	0,45 [*]
0,225	rheopex	thixotrop	-	20,55	-	330	15,53	0,45 ^{**}
0,25	thixotrop	thixotrop	-	10,76	-	330	7,29	
0,3	thixotrop	thixotrop	-	4,3	-	30	2,4	
0,35	thixotrop	thixotrop	-	2,3	-	30	1,3	
0,4	thixotrop	thixotrop	-	1,3	-	60	0,81	
0,45	thixotrop	thixotrop	-	1,02	-	30	0,7	
0,5	thixotrop	thixotrop	-	1,08	-	30	0,77	
0,55	thixotrop	thixotrop	-	1,25	-	30	0,9	
0,6	thixotrop	thixotrop	-	1,68	-	30	1,15	
0,65	thixotrop	thixotrop	-	2,23	-	60	1,51	

* Dieser Wert wurde durch Entfernung der Thixotropiebedingung in der Hochscherphase erzeugt.

** Dieser Wert wurde durch Entfernung aller Thixotropie- und Linearitätsbedingungen erzeugt.

Das Verflüssigungsverhalten von Tonen steht nach KROMER in enger Abhängigkeit zum Mineralbestand [Kro89]. KROMER teilte die Rohstoffe aufgrund einer Clusteranalyse nach WISHART [JL13; Wis75] in Illit/Sericit/quellfähige Minerale, Kaolinit und Quarz auf. Je nach Lage des Rohstoffes in diesem ternären System konnten diese in Bereiche der sehr guten Verflüssigung bis zur nicht möglichen Verflüssigung durch DHM-Zusatz eingeteilt werden. In dieses Diagramm können die Rohstoffe SL-S90 und SL-SanKa-L eingetragen werden. Hierzu sind die betreffenden Bereiche und die Rohstoffe in Abbildung 8.16 eingetragen. Wegen des erhöhten Illit-Anteiles und dem guten Verflüssigungsverhalten des Rohstoffes SL-SanKa-L ist dieser der Gruppe IV zugehörig. Die nicht quantifizierten Mineralanteile der Rohstoffe MEKA, BZ und OKA wurden, um auf die Summe von 100 m% zu gelangen, formal der Illit/Sericit-Gruppe zugeschrieben. Die Weiteren, in dieser Arbeit verwendeten Rohstoffe können aufgrund der mineralogischen Komposition nicht in dieses Diagramm eingetragen werden.

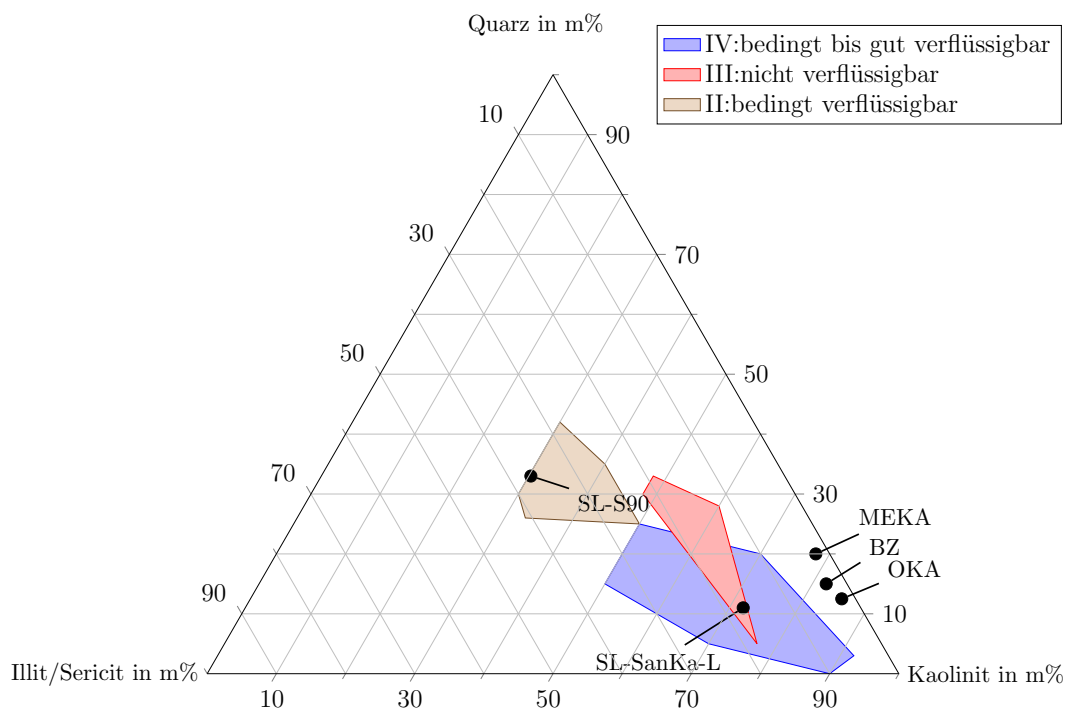


Abb. 8.16.: Ternäres Diagramm der Rohstoffgruppen mit unterschiedlichem Verflüssigungsverhalten im System Illit/Sericit/quellfähige Minerale - Quarz - Kaolinit. Der Rohstoff SL-SanKa-L fällt aufgrund des erhöhten Illit-Anteiles in den Bereich IV.

Der Grund der nur geringen Viskositätsänderung der Rohstoffe Kick1, Kick2, K2, K11 und CC31 auf die Zugabe von Natriumkarbonat kann nicht eindeutig identifiziert werden. Tendenziell sind diese Rohstoffe hinsichtlich der PGV gröber, haben eine geringere spezifische Oberfläche und enthalten mehr Feldspatanteile. Dennoch ist eine Verflüssigung mit anderen, elektrostatisch (Natriumpolyphosphate, Natronwasserglas) oder sterisch wirksamen (Alginate, Polyacrylate, Carboxymethylcellulose) Verflüssigern möglich [JL13].

Um die Änderung der notwendigen DHM-Konzentration zur optimalen Verflüssigung in Abhängigkeit zum Feststoffanteil in der Rohstoffsuspension zu untersuchen, wurde der Feststoffanteil der Rohstoffsuspensionen nach Tabelle 7.3 auf 55 m% erhöht, nach den Methoden aus Kapitel 4 gemessen und ausgewertet. Hierzu wurde der Punkt der optimalen DHM-Konzentration aus den Voruntersuchungen nach Tabelle 7.2 verwandt und jeweils um eine Konzentrationsstufe erhöht, beziehungsweise verringert. Die Fließkurven der Rohstoffsuspensionen sind in Abbildung 8.17 und die Sprungversuche in Abbildung 8.19 dargestellt.

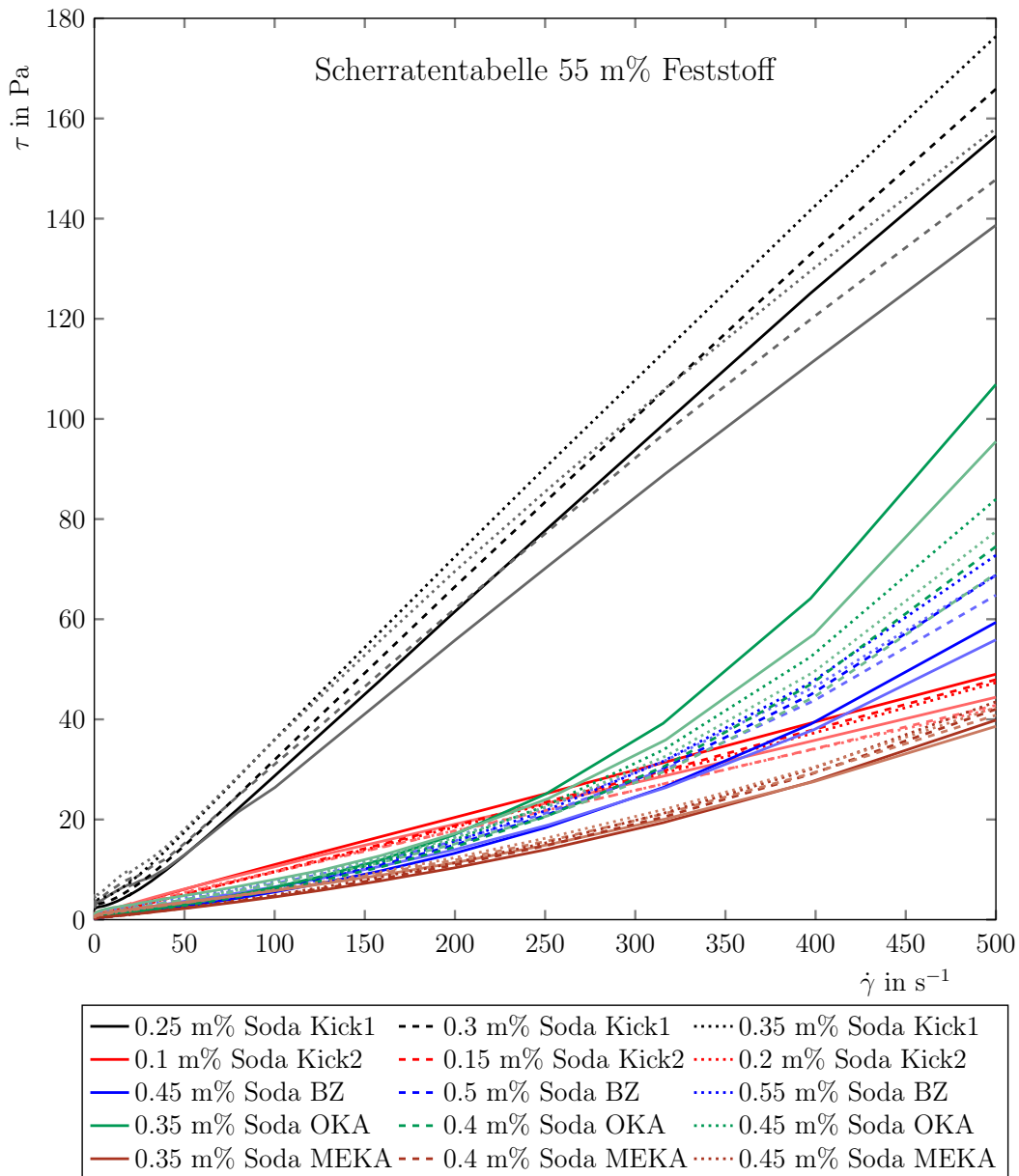


Abb. 8.17.: Darstellung der Fließkurven der Rohstoffe Kick1, Kick2, MEKA, BZ, OKA in Abhängigkeit der DHM-Konzentration und bei konstantem Feststoffanteil von 55 m%. Der Anteil des DHM richtet sich nach vorherigen Untersuchungen und wurde um den Punkt der optimalen DHM-Konzentration gesetzt.

Die tabellarische Auswertung der Scherratentabelle und des Sprungversuches ist im Anhang A in Tabelle A.21 und A.22 angefügt. Die Angabe der Konzentration der optimalen Verflüssigung anhand der geringsten Viskosität der Rohstoffsuspensionen im Fließversuch (Abbildung 8.17) kann nur unter Angabe des Belastungsbereiches erfolgen, da sich diese bei Belastung verschieben können. Dies wird in Abbildung 8.18, dem Niedrigscherratenbereich der Rohstoffsuspensionen, dargestellt. Somit ist beispielsweise die Rohstoffsuspension MEKA bis $4 s^{-1}$ mit 0,45 m% DHM niedrigst viskos, zwischen 4 und etwa $20 s^{-1}$ bildet die DHM-Konzentration von 0,4 m% das Viskositätsminimum.

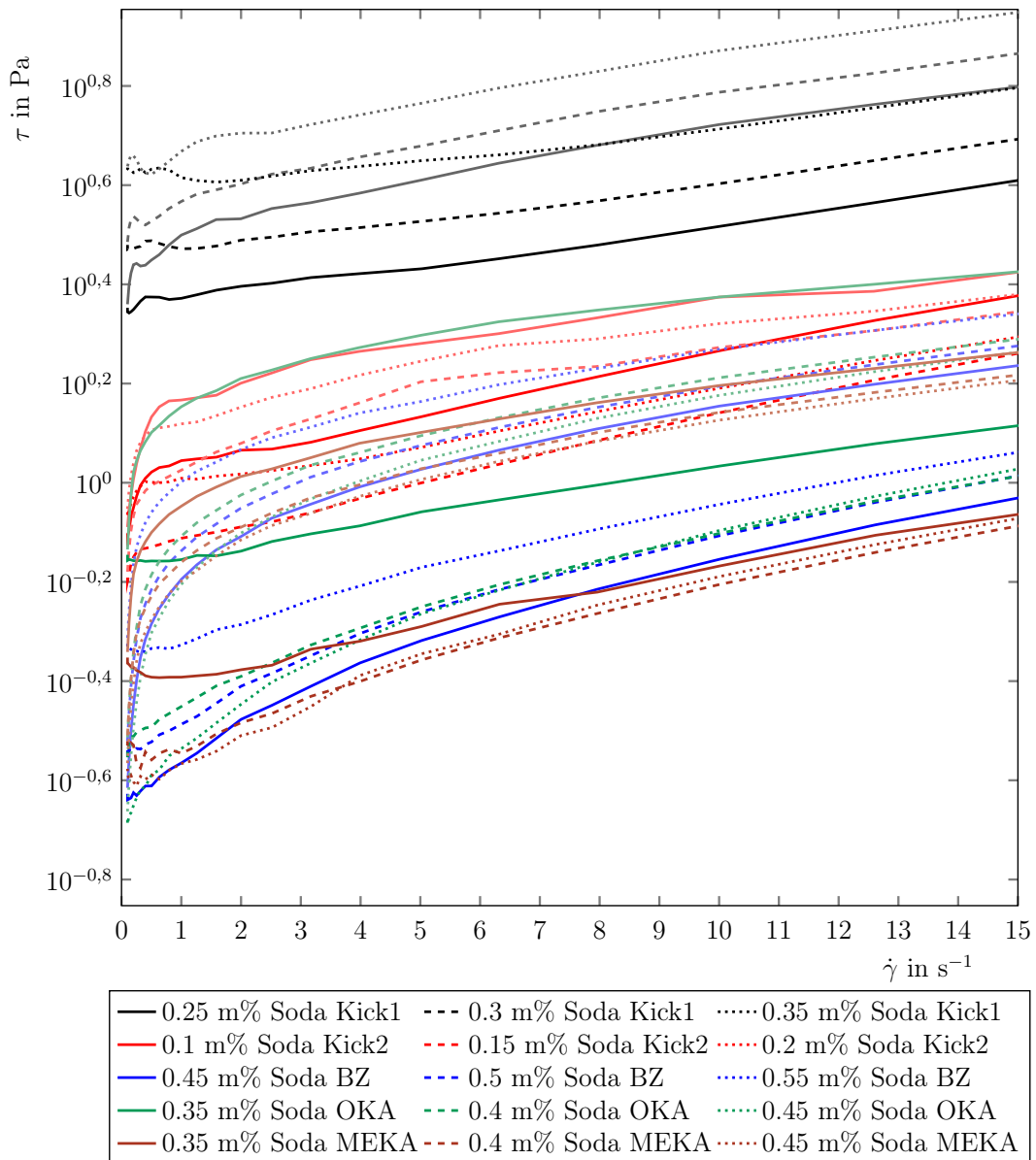


Abb. 8.18.: Darstellung der Fließkurven der Rohstoffe Kick1, Kick2, MEKA, BZ, OKA in Abhängigkeit der DHM-Konzentration und bei konstantem Feststoffanteil von 55 m%. Die Skalierung der Ordinate erfolgt aus Gründen der Entzerrung logarithmisch. Die Abzisse bildet den Niedrigscherratenbereich bis 15 s^{-1} ab.

Bis 500 s^{-1} ist die Stufe mit 0,35 m% DHM im Optimum befindlich. Ein ähnliches qualitatives Verhalten ist auch bei den anderen Rohstoffen³² zu beobachten. Die ermittelten Ergebnisse der Versuchsreihe aus Tabelle 7.3 weichen teilweise und Methodenunabhängig im Optimum des DHM-Anteils ab. Die Auswertung der Messdaten des Sprungversuches nach den in Abschnitt 4.5 beschriebenen Methoden zeigt eine Verschiebung der optimalen DHM-Konzentration, bezogen auf den Feststoffanteil in der Suspension. Alle Auswertemethoden des Sprungversuches weisen allerdings das gleiche Optimum des DHM-Anteiles auf.

³²Mit Ausnahme der Kick1-Rohstoffsuspensionen.

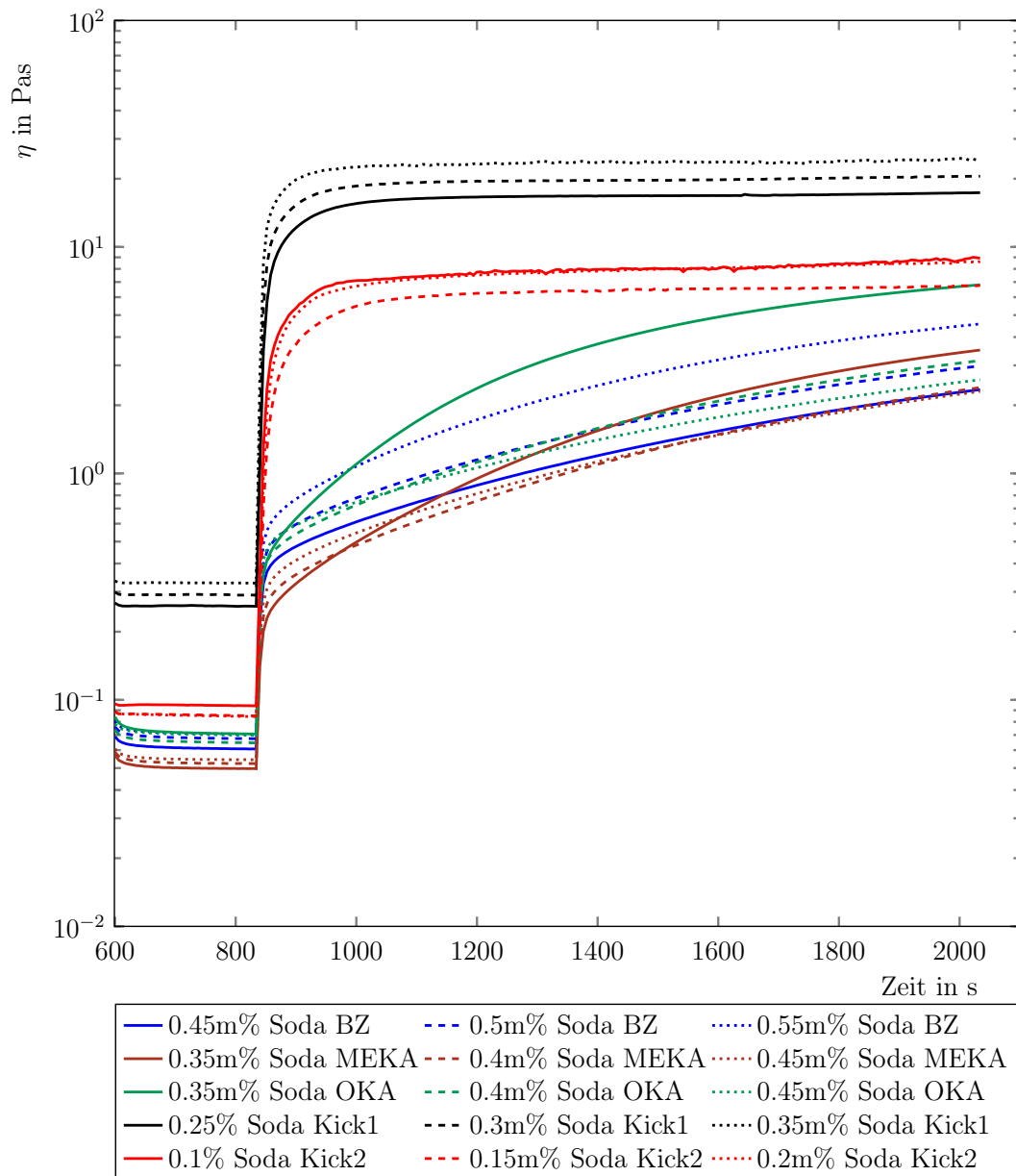


Abb. 8.19.: Darstellung des Sprungversuches der Rohstoffe Kick1, Kick2, MEKA, BZ, OKA in Abhängigkeit der DHM-Konzentration und bei konstantem Feststoffanteil von 55 m%. Der Anteil des DHM richtet sich nach vorherigen Untersuchungen und wurde um den Punkt der optimalen DHM-Konzentration gesetzt.

Die Abweichung der optimalen DHM-Konzentration, ermittelt nach den Methoden aus Abschnitt 4.6, zwischen Niedrig- und Hochscherratenbereich steigen mit dem Feststoffanteil an. Die Auswertung des optimalen DHM-Anteiles muss daher differenzierter als dies konventionell geschieht betrachtet werden. Bei der Förderung und Formgebung der Suspensionen entstehen die Extrembelastungen bezüglich der Scherrate in dem Zuflussrohr vor dem Druckgussprozess (Hochscherratenbereich) und während des Formgebungsprozesses (Niedrigscherratenbereich). Die Suspensionen sollten daher trotz dilatantem Belastungsverhalten im Hochscherratenbereich förderbar und im Nied-

rigscherratenbereich niedrigstviskos zur besseren Entwässerung der Suspension bleiben. Aufgrund der abweichenden Reaktionen der Rohstoffe auf DHM und der Unterschiede industrieller Förder- und Formgebungsanlagen muss die Anpassung des gewünschten Fließverhaltens suspensions- und anlagenabhängig erfolgen. Die Detektion der optimalen Verflüssigungsbereiche kann nach den in dieser Arbeit vorgestellten und entwickelten Methoden aus Kapitel 6, als industrieller Schnelltest zur Qualitätssicherung und Anpassung der Anlagenparameter, oder nach Abschnitt 4.4.2 und 4.4.3 zur Entwicklung neuer Prozesssuspensionen erfolgen.

8.3. Untersuchung des Feststoffanteileinflusses

Zur Untersuchung des Feststoffanteileinflusses auf das Fließverhalten der Rohstoffsuspensionen aus Tabelle 7.1 wurden die resultierenden Schubspannungen aller gemessenen Scherraten dem Feststoffanteil gegenübergestellt. Die Gegenüberstellung der resultierenden Schubspannung in Abhängigkeit des Feststoffanteils ist in Abbildung 8.20 exemplarisch an Hoch- und Niedrigscherraten dargestellt. Die Versuchsreihen aus Tabelle 7.1 ermöglichen die Vorhersage der Schubspannung in Abhängigkeit zum Feststoffgehalt, wenn jeder Rohstoff unabhängig voneinander betrachtet wird. Diese Abhängigkeit kann dann in Form einer Potenzfunktion dargestellt werden. Ein allgemein gültiger funktionaler Zusammenhang der Schubspannung in Abhängigkeit des Feststoffanteils in der Suspension kann nicht mit ausreichendem Bestimmtheitsmaß³³ erstellt werden. Die Schubspannungswerte in Abhängigkeit des Feststoffanteils der Suspensionen am Punkt des optimalen DHM-Anteils weisen, wie auch die Suspensionen ohne und mit konstantem DHM-Anteil, keine mathematische Vorhersagbarkeit der Schubspannungsentwicklung mit Änderung des Feststoffanteils in der Rohstoffgesamtheit auf. Ein Modell zur mathematischen Vorhersage des Fließverhaltens in Abhängigkeit des Feststoffanteils kann dementsprechend jedoch für den Einzelrohstoff einer Provenienz beziehungsweise einer Reihe von Rohstoffen gleicher Provenienz und verschiedenen Graden der Aufbereitung (Anzahl der Hydrozyklonstufen) erstellt werden.

³³Die zur Berechnung notwendige Linearität wurde durch Logarithmierung der x- und y-Werte erreicht.

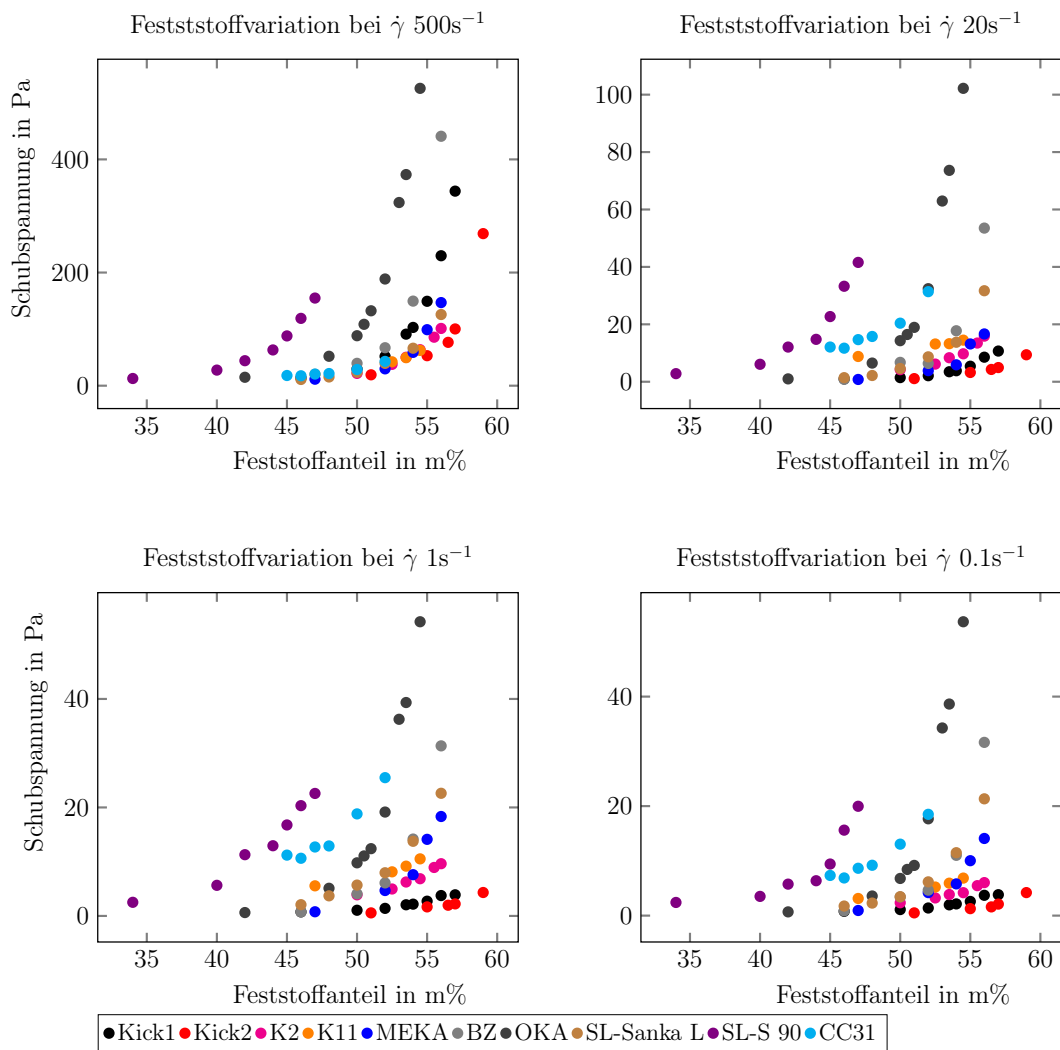


Abb. 8.20.: Darstellung der resultierenden Schubspannungen bei unterschiedlichen Scherraten der Suspensionen aus Tabelle 7.1 in Abhängigkeit des Feststoffanteils in m%.

9. Modellierung der belastungsabhängigen Fließeigenschaften

Aufgrund des Mangels der allgemeinen Vorhersagbarkeit des Fließverhaltens von Kaolinsuspensionen durch die gemessenen und ermittelten Rohstoffparameter werden in diesem Kapitel die nach Abschnitt 4.4.2 und 4.4.3 gemessenen rheologischen Parameter hinsichtlich ihrer Abhängigkeiten zueinander untersucht. Um die Korrelation des belastungsabhängigen Fließverhaltens in Form der gemessenen Schubspannungen bei unterschiedlichen Scherraten zu untersuchen, wurde eine Datenbank³⁴ mit 8080 Zellen erstellt. In dieser Datenbank sind die Schubspannungswerte der zugehörigen Scherrate des zweiten Abschnittes aus Tabelle 4.3 (40) jeder in dieser Arbeit erstellten Rohstoffsuspension (202) gegenübergestellt. Durch Regression der Schubspannungswerte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate wird im Bereich benachbarter Scherraten ein signifikanter linearer Zusammenhang der Schubspannung, unabhängig des Rohstoffes, erkannt. Dies soll durch die in Abbildung 9.1 dargestellten Streudiagramme mit eingezeichneten linearen Regression der jeweils 202 Datenpunkte der Schubspannungswerte bei unterschiedlichen Scherraten exemplarisch illustriert werden.

³⁴Optimiert für die zur statistischen Auswertung verwandte Software Minitab 17 der Firma Minitab Inc..

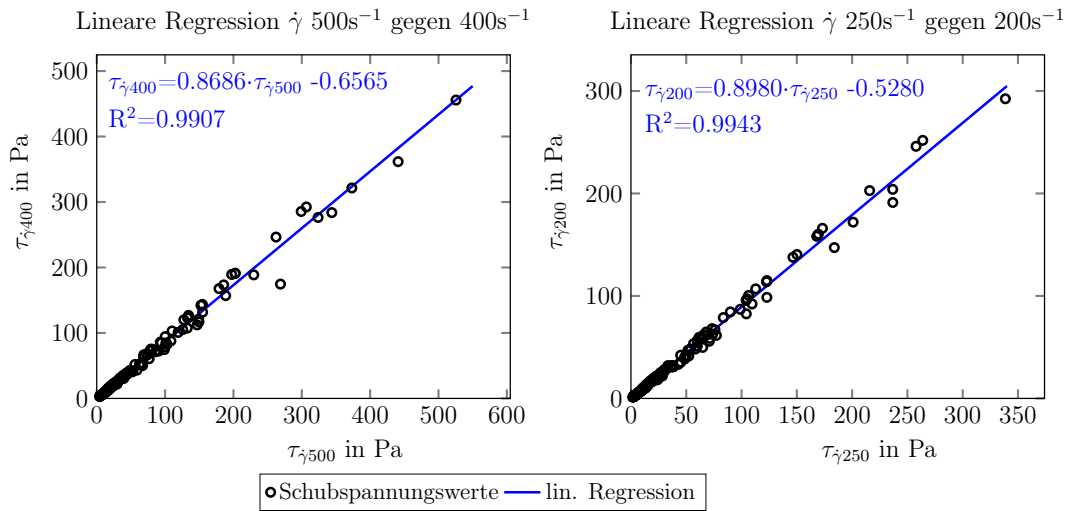


Abb. 9.1.: Lineare Abhängigkeit der Schubspannungen unterschiedlicher Scherraten voneinander, am Beispiel der Scherraten 500, 400, 250 und 200 s⁻¹.

Der funktionelle Zusammenhang der linearen Regression wird dabei nach Gleichung 9.1 berechnet [Ben13].

$$\hat{y}_i = b_0 + b_1 \cdot x_i \quad (9.1)$$

Mit \hat{y}_i dem prognostizierten y-Wert, b_0 dem Achsenabschnitt (Gleichung 9.2), b_1 der Steigung (Gleichung 9.3) und dem Prädiktor x_i .

$$b_0 = \bar{y} - b_1 \cdot \bar{x} \quad (9.2)$$

Mit \bar{y} dem arithmetischen Mittel der y-Werte und \bar{x} dem arithmetischen Mittel der x-Werte.

$$b_1 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (9.3)$$

Um die Güte der nach Gleichung 9.1 berechneten Anpassungsfunktion beschreiben zu können, wird die Korrelation nach PEARSON r (Gleichung 9.4) berechnet. Die Quadrierung dieses Korrelationsparameters beschreibt, wie viel Prozent (in dieser Arbeit dezimal ausgedrückt) der Datenvarianz durch das nach Gleichung 9.1 berechnete Regressionsmodell erklärt werden kann.

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y})}{\sqrt{\left[\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \right] \cdot \left[\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 \right]}} \quad (9.4)$$

Die Berechnung der jeweiligen linearen Beziehung ermöglicht durch Modellbildung die

Berechnung von umliegenden, nicht zwangsläufig zu messenden Schubspannungswerten. Durch Setzen des Prädiktors als mittleres Glied aus umliegenden Scherratenpunkten können die Schubspannungen der gesamten absteigenden Fließkurve durch Messung von 8 Scherratenstufen ermittelt werden. Die funktionellen Zusammenhänge zur Berechnung der Schubspannungswerte von Kaolinsuspensionen sind in Tabelle 9.1 aufgeführt. Zur Veranschaulichung wurden vier der real gemessenen Fließkurven aus Tabelle 7.1 mit den errechneten Schubspannungswerten nach Tabelle 9.1 in Abbildung 9.2 gegenübergestellt. Die vier zur Veranschaulichung ausgewählten Versätze wurden aufgrund der unterschiedlichen Eigenschaftsprofile voneinander ausgesucht. Als Basis wurde die Suspension K11 mit 54,5 m% Feststoffanteil ausgewählt. Dieser Rohstoff weist, wie in Abschnitt 7.2 erläutert, in wässriger Dispersion wenig Änderung der Viskosität durch Zusatz des DHM Soda auf. Die zweite Suspension wurde nach der maximalen Größe der Schubspannung des Modells ausgewählt und enthält als Rohstoff den Kaolin OKA. Dieser ist in der Suspension ebenfalls zu 54,5 m% konzentriert.

Tab. 9.1.: Modellgleichungen der Schubspannungswerte an der Stelle diverser Scherraten zur Vorhersage der Schubspannungswerte der Abwärtsfunktion aus der Messvorschrift nach Tabelle 4.3.

Prädiktor Scher- rate in s^{-1}	Berechneter Schubspannungs- wert der Scher- rate in s^{-1}	Funktion zur Berechnung der $\tau(\dot{\gamma})$ in Pa	r^2
315,50	500,00	$\tau_{\dot{\gamma}500} = 1,2823 \cdot \tau_{\dot{\gamma}315,5} + 2,786$	0,9704
	397,20	$\tau_{\dot{\gamma}397,2} = 1,1324 \cdot \tau_{\dot{\gamma}315,5} + 0,9834$	0,99361
	250,60	$\tau_{\dot{\gamma}250,6} = 0,8873 \cdot \tau_{\dot{\gamma}315,5} - 0,5558$	0,99385
	199,10	$\tau_{\dot{\gamma}199,1} = 0,792 \cdot \tau_{\dot{\gamma}315,5} - 0,8268$	0,97641
99,77	158,10	$\tau_{\dot{\gamma}158,1} = 1,1634 \cdot \tau_{\dot{\gamma}99,77} + 1,3337$	0,98428
	125,60	$\tau_{\dot{\gamma}125,6} = 1,0764 \cdot \tau_{\dot{\gamma}99,77} + 0,5429$	0,99646
	79,25	$\tau_{\dot{\gamma}79,25} = 0,9336 \cdot \tau_{\dot{\gamma}99,77} - 0,3542$	0,99719
	62,95	$\tau_{\dot{\gamma}62,95} = 0,8747 \cdot \tau_{\dot{\gamma}99,77} - 0,5638$	0,99044
31,55	50,00	$\tau_{\dot{\gamma}50} = 1,1082 \cdot \tau_{\dot{\gamma}31,55} + 0,2224$	0,99684
	39,72	$\tau_{\dot{\gamma}39,72} = 1,0516 \cdot \tau_{\dot{\gamma}31,55} + 0,0663$	0,99935
	25,06	$\tau_{\dot{\gamma}25,06} = 0,9548 \cdot \tau_{\dot{\gamma}31,55} + 0,02$	0,99949
	20,00	$\tau_{\dot{\gamma}20} = 0,9134 \cdot \tau_{\dot{\gamma}31,55} + 0,0966$	0,99825
7,96	15,89	$\tau_{\dot{\gamma}15,89} = 1,1394 \cdot \tau_{\dot{\gamma}7,96} - 0,6207$	0,99588
	12,62	$\tau_{\dot{\gamma}12,62} = 1,0928 \cdot \tau_{\dot{\gamma}7,96} - 0,4525$	0,99785
	10,02	$\tau_{\dot{\gamma}10,02} = 1,0461 \cdot \tau_{\dot{\gamma}7,96} - 0,2496$	0,99939
	6,33	$\tau_{\dot{\gamma}6,33} = 0,9513 \cdot \tau_{\dot{\gamma}7,96} + 0,2983$	0,99917
	5,02	$\tau_{\dot{\gamma}5,02} = 0,9011 \cdot \tau_{\dot{\gamma}7,96} + 0,6035$	0,99678
2,52	3,99	$\tau_{\dot{\gamma}3,99} = 1,1378 \cdot \tau_{\dot{\gamma}2,52} - 0,4764$	0,99264
	3,17	$\tau_{\dot{\gamma}3,17} = 1,0703 \cdot \tau_{\dot{\gamma}2,52} - 0,2247$	0,99691
	2,00	$\tau_{\dot{\gamma}2} = 0,9175 \cdot \tau_{\dot{\gamma}2,52} + 0,2953$	0,99656
	1,59	$\tau_{\dot{\gamma}1,59} = 0,8374 \cdot \tau_{\dot{\gamma}2,52} + 0,5036$	0,98812
0,80	1,26	$\tau_{\dot{\gamma}1,26} = 1,1802 \cdot \tau_{\dot{\gamma}0,8} - 0,0463$	0,99138
	1,00	$\tau_{\dot{\gamma}1} = 1,0747 \cdot \tau_{\dot{\gamma}0,8} + 0,0483$	0,99729
	0,63	$\tau_{\dot{\gamma}0,63} = 0,9431 \cdot \tau_{\dot{\gamma}0,8} - 0,0667$	0,99814
	0,50	$\tau_{\dot{\gamma}0,5} = 0,8972 \cdot \tau_{\dot{\gamma}0,8} - 0,1345$	0,99407
0,25	0,40	$\tau_{\dot{\gamma}0,4} = 1,0495 \cdot \tau_{\dot{\gamma}0,25} + 0,1322$	0,99798
	0,32	$\tau_{\dot{\gamma}0,32} = 1,0211 \cdot \tau_{\dot{\gamma}0,25} + 0,0581$	0,99955
	0,20	$\tau_{\dot{\gamma}0,2} = 0,9845 \cdot \tau_{\dot{\gamma}0,25} - 0,039$	0,99969
0,10	0,16	$\tau_{\dot{\gamma}0,16} = 1,0105 \cdot \tau_{\dot{\gamma}0,1} + 0,0384$	0,99910
	0,13	$\tau_{\dot{\gamma}0,13} = 1,0031 \cdot \tau_{\dot{\gamma}0,1} + 0,0176$	0,99971

Die niedrigen Schubspannungen werden ebenfalls durch den Rohstoff OKA, allerdings mit 42 m% Anteil in der wässrigen Suspension repräsentiert. Als vierte Suspension wurde der Illit und Kaolinit enthaltende Rohstoff SL-S90 mit 44 m% Feststoffanteil in der Suspension ausgewählt, da dieser, trotz der ausgeprägten Viskositätsänderung durch Sodazusatz und unterschiedlicher mineralischer Zusammensetzung, ähnliche Schubspannungswerte wie die der ersten Suspension aufweist.

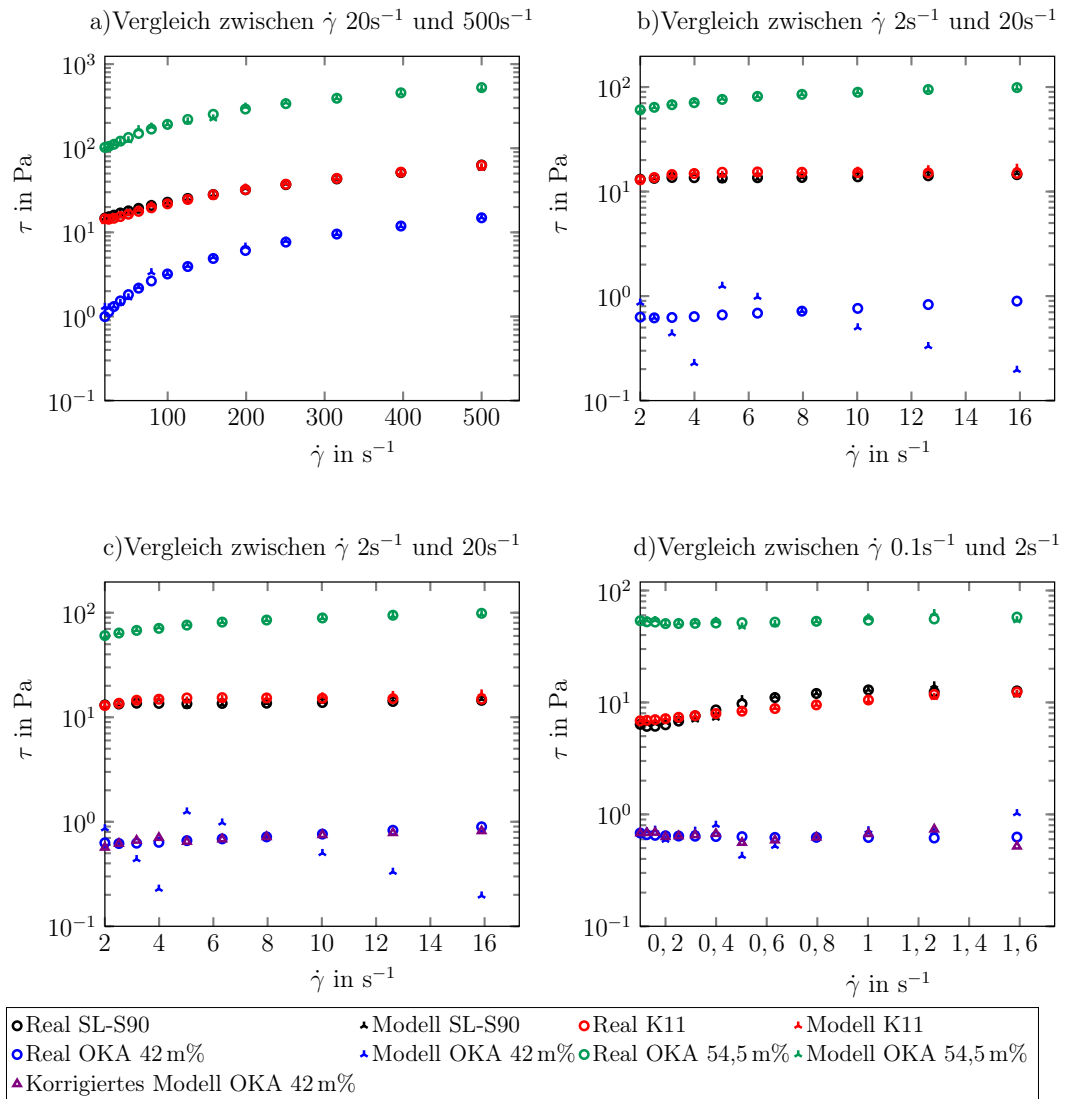


Abb. 9.2.: Vergleich der nach Tabelle 9.1 berechneten Schubspannungen in Abhängigkeit der jeweiligen Scherrate in unterschiedlichen Schubspannungs- und Scherratenbereichen. a) Scherratenbereich zwischen 500 und 20s^{-1} . b) Scherratenbereich zwischen 20 und 2s^{-1} - Auffällige Abweichung der Modellfließkurve zur gemessenen Fließkurve -. c) Scherratenbereich zwischen 20 und 2s^{-1} - Abweichung der Modellfließkurve durch Entfernung des Terms b_0 korrigiert -. d) Scherratenbereich zwischen 2 und $0,1\text{s}^{-1}$.

Wie aus Abbildung 9.2 b) hervorgeht, wird die Modellanpassung im Bereich niedriger Schubspannungen fehlerhaft. Dies tritt aufgrund der Größe des Achsenabschnittes b_0 und der Berechnung der optimalen Regressionsgerade auf. Besonders bei niedrigen

Schubspannungen und großen Achsenabschnitten steigt der Fehler und übersteigt die Änderung, die durch den Faktor b_1 entsteht. Da die Steigung (b_1) die Änderung der zu erwartenden Schubspannung pro Prädiktoränderung angibt und der Achsenabschnitt signifikanten Einfluss auf die Präzision des Modells bei niedrigen Schubspannungswerten nimmt, werden die Regressionsfunktionen aus Tabelle 9.1 durch Entfernung des Achsenabschnittes b_0 korrigiert. Der Einfluss dieser Änderung wird in Abbildung 9.2 c) und d) violett dargestellt. Die entwickelten Modellfunktionen ermöglichen die Vorhersage des Fließverhaltens der Abwärtsfunktion nach dem Messregime aus Tabelle 4.3 im Rahmen aller in dieser Arbeit erstellten Suspensionen im Schubspannungsbereich zwischen 0,0016 und 525,6 Pa. Das oben beschriebene Verfahren zur Berechnung der Abwärtsfunktion der Scherratentabelle wurde ebenfalls für die Aufwärtstabelle durchgeführt. Zur Berechnung der Schubspannung bei $0,1 \text{ s}^{-1}$ wurde die errechnete Schubspannung bei der Scherrate von $0,126 \text{ s}^{-1}$ aufgrund des hohen Bestimmtheitsmaßes verwandt. Die funktionellen Zusammenhänge sind in Tabelle 9.2 aufgeführt. Die Modellberechnung wurde erneut durch den Vergleich von gemessener zu berechneter Fließkurve an den oben beschriebenen Rohstoffsuspensionen durchgeführt. Unterschritten die gemessenen Schubspannungen den Wert von 15 Pa, wurde erneut das Glied b_0 aufgrund des Änderungseinflusses zur Berechnung der erwarteten Schubspannung der jeweiligen Gleichung entfernt. Abbildung 9.3 a), b) und c) stellen den Vergleich der nach Tabelle 9.2 berechneten zu der gemessenen Fließkurven dar. Abbildung 9.3 d) Vergleicht die gemessenen und berechneten Fließkurven jeweils als komplette Messung nach Abschnitt 4.4.3. Durch Bildung der funktionellen Zusammenhänge nach den Tabellen 9.1 und 9.2 ist es möglich, das belastungsabhängige Fließverhalten von Kaolinsuspensionen durch Messung von 15 anstelle von 80 Scherratenstufen zu modellieren. Somit kann die Dauer der nach Abschnitt 4.4.3 beschriebenen, präzisen und zeitintensiven Messvorschrift, insbesondere aufgrund der geringen Anzahl an Messpunkten im Niedrigscherratenbereich, reduziert werden. Weiterhin ermöglicht die modellierte Berechnung der Schubspannung nach den Funktionen aus Tabelle 9.1 und 9.2 die Berechnung des Niedrigscherratenbereiches für Rheometer mit Spezifikationen, die nicht in den niedrigen Drehmomentbereich reichen.

Tab. 9.2.: Modellgleichungen der Schubspannungswerte an der Stelle diverser Scherraten zur Vorhersage der Schubspannungswerte der Aufwärtsfunktion aus der Messvorschrift nach Tabelle 4.3.

Prädiktor Scher- rate in s^{-1}	Berechneter Schubspannungs- wert der Scher- rate in s^{-1}	Funktion zur Berechnung der $\tau_{(\dot{\gamma})}$ in Pa	r^2
0,250	0,100	$\tau_{\dot{\gamma}0,1} = 0,9539 \cdot \tau_{\dot{\gamma}0,126} + 0,1835$	0,99418
	0,126	$\tau_{\dot{\gamma}0,126} = 0,979 \cdot \tau_{\dot{\gamma}0,25} - 0,0799$	0,99859
	0,159	$\tau_{\dot{\gamma}0,159} = 0,9941 \cdot \tau_{\dot{\gamma}0,25} - 0,1178$	0,99946
	0,200	$\tau_{\dot{\gamma}0,2} = 0,9949 \cdot \tau_{\dot{\gamma}0,25} - 0,063$	0,99984
	0,320	$\tau_{\dot{\gamma}0,32} = 0,9994 \cdot \tau_{\dot{\gamma}0,25} + 0,1316$	0,99941
	0,400	$\tau_{\dot{\gamma}0,4} = 1,0113 \cdot \tau_{\dot{\gamma}0,25} + 0,2557$	0,99802
0,790	0,500	$\tau_{\dot{\gamma}0,5} = 0,9231 \cdot \tau_{\dot{\gamma}0,79} - 0,2527$	0,99555
	0,630	$\tau_{\dot{\gamma}0,63} = 0,9538 \cdot \tau_{\dot{\gamma}0,79} - 0,1201$	0,99861
	1,000	$\tau_{\dot{\gamma}1} = 1,0653 \cdot \tau_{\dot{\gamma}0,79} + 0,1274$	0,99805
	1,260	$\tau_{\dot{\gamma}1,26} = 1,1626 \cdot \tau_{\dot{\gamma}0,79} + 0,185$	0,97984
	1,590	$\tau_{\dot{\gamma}1,59} = 1,2398 \cdot \tau_{\dot{\gamma}0,79} + 0,383$	0,98387
	2,000	$\tau_{\dot{\gamma}2} = 1,3289 \cdot \tau_{\dot{\gamma}0,79} + 0,5068$	0,97139
3,980	2,510	$\tau_{\dot{\gamma}2,51} = 0,8764 \cdot \tau_{\dot{\gamma}3,98} + 0,3727$	0,98673
	3,160	$\tau_{\dot{\gamma}3,16} = 0,9444 \cdot \tau_{\dot{\gamma}3,98} + 0,2227$	0,99574
	5,010	$\tau_{\dot{\gamma}5,01} = 1,0248 \cdot \tau_{\dot{\gamma}3,98} - 0,0671$	0,9893
	6,310	$\tau_{\dot{\gamma}6,31} = 1,0634 \cdot \tau_{\dot{\gamma}3,98} - 0,2982$	0,98236
15,850	7,940	$\tau_{\dot{\gamma}7,94} = 0,8797 \cdot \tau_{\dot{\gamma}15,85} + 0,4391$	0,99408
	10,000	$\tau_{\dot{\gamma}10} = 0,9213 \cdot \tau_{\dot{\gamma}15,85} + 0,2559$	0,99745
	12,590	$\tau_{\dot{\gamma}12,59} = 0,9608 \cdot \tau_{\dot{\gamma}15,85} + 0,0942$	0,99933
	19,950	$\tau_{\dot{\gamma}19,95} = 1,0367 \cdot \tau_{\dot{\gamma}15,85} - 0,084$	0,99909
	20,000	$\tau_{\dot{\gamma}20} = 1,0394 \cdot \tau_{\dot{\gamma}15,85} - 0,2202$	0,99868
	25,180	$\tau_{\dot{\gamma}25,18} = 1,0966 \cdot \tau_{\dot{\gamma}15,85} - 0,2024$	0,99787
	31,700	$\tau_{\dot{\gamma}31,7} = 1,1531 \cdot \tau_{\dot{\gamma}15,85} - 0,1421$	0,99584
	39,900	$\tau_{\dot{\gamma}39,9} = 1,2139 \cdot \tau_{\dot{\gamma}15,85} - 0,1265$	0,99331
79,630	50,240	$\tau_{\dot{\gamma}50,24} = 0,8813 \cdot \tau_{\dot{\gamma}79,63} - 0,3391$	0,9932
	63,250	$\tau_{\dot{\gamma}63,25} = 0,9372 \cdot \tau_{\dot{\gamma}79,63} - 0,2055$	0,99794
	100,200	$\tau_{\dot{\gamma}100,2} = 1,0723 \cdot \tau_{\dot{\gamma}79,63} + 0,3525$	0,99733
	126,200	$\tau_{\dot{\gamma}126,2} = 1,1559 \cdot \tau_{\dot{\gamma}79,63} + 0,8728$	0,98851
251,800	158,900	$\tau_{\dot{\gamma}158,9} = 0,8061 \cdot \tau_{\dot{\gamma}251,8} - 0,4701$	0,98088
	200,000	$\tau_{\dot{\gamma}200} = 0,8948 \cdot \tau_{\dot{\gamma}251,8} - 0,3107$	0,99412
399,100	500,000	$\tau_{\dot{\gamma}500} = 1,165 \cdot \tau_{\dot{\gamma}399,1} + 0,2297$	0,99227

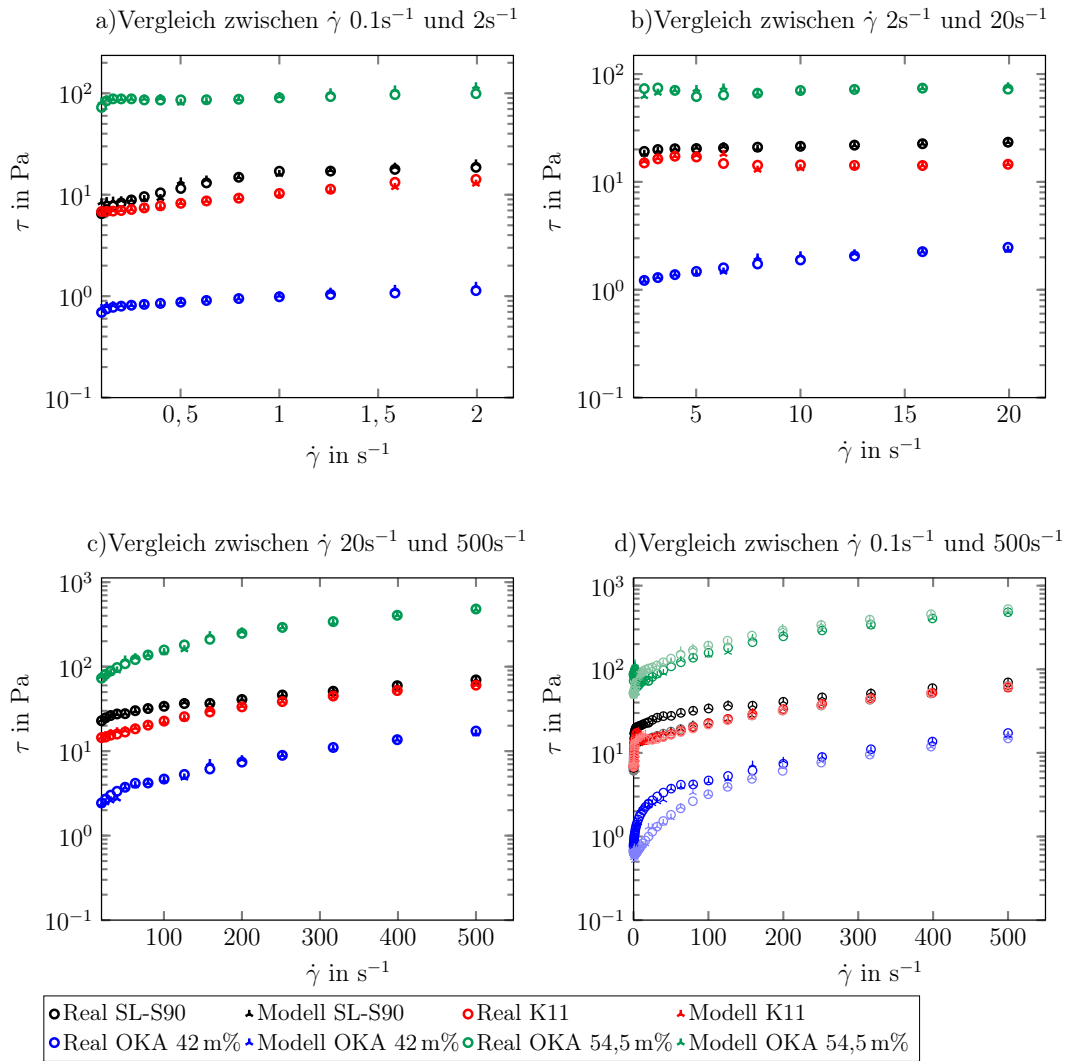


Abb. 9.3.: Vergleich der nach Tabelle 9.2 berechneten Schubspannungen in Abhängigkeit der jeweiligen Scherrate in unterschiedlichen Schubspannungs- und Scherratenbereichen. a) Scherratenbereich zwischen $0,1$ und 2s^{-1} . b) Scherratenbereich zwischen 2 und 20s^{-1} . c) Scherratenbereich zwischen 20 und 500s^{-1} . d) Scherratenbereich zwischen $0,1$ und 500s^{-1} der aufsteigenden und absteigenden Fließversuche. Die heller dargestellten Kurvenzüge entsprechen den Kurvenverläufen aus Abbildung 9.2.

Um weitere Korrelationen zwischen dem belastungs- und zeitabhängigen Fließverhalten feststellen zu können, muss aufgrund der Vielzahl an Daten auf statistische Methoden, wie der Ausbildung eines Random Forest, zurückgegriffen werden. Hierzu wurde eine Datenbank, die die Rohstoffeigenschaften der Kaoline mit den gemessenen Fließeigenschaften und Suspensionseigenschaften verknüpft, erstellt. Diese Datenbank enthält 525 Millionen Zeilen und ist 90 GB groß. Die zur Verfügung stehenden Computersysteme und Software erreichten aufgrund der hohen Datenmenge das kapazitive Limit. Daher kann zum gegenwärtigen Zeitpunkt kein, auf Rohstoffeigenschaften basierendes Vorhersagemodell zur Beschreibung des rheologischen Verhaltens von Kaolinsuspensionen erstellt werden.

10. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden wiederholbare Messvorschriften zur rotationsrheometrischen Charakterisierung der Belastungs- und Zeitabhängigkeit von tonmineralhaltigen Rohstoffsuspensionen durch Elimination von überlagernden Einflüssen (Zeit- und Belastungsabhängigkeit) erstellt. Das entwickelte Messregime zur Ermittlung der Belastungsabhängigkeit des Fließverhaltens beginnt, entgegen konventioneller Messvorschriften, mit der Hochscherrate und der sukzessiven Reduktion der Scherrate bis $0,1 \text{ s}^{-1}$ und anschließender Spiegelung des Abschnittes bis auf 500 s^{-1} . Dieser Schritt ermöglicht den Start des Messvorganges bei konstanten und homogenen Strukturverhältnissen. Darüber hinaus kann bei der Homogenisierung eingebrachte Luft aufgrund der reduzierten Viskosität zu Beginn der Messung aus dem System durch Aufschwimmen der Luftblasen aus der Messgeometrie entfernt werden. Die erstellten Messvorschriften wurden in Kapitel 5 hinsichtlich ihrer Wiederholbarkeit untersucht. Die maximale Abweichung der Scherratentabelle trat bei einer produktionsnahen Porzellansuspension im Niedrigscherratenbereich auf und betrug 6,5 % bei einer Anzahl von 10 Messungen über 20 Stunden Messdauer. Die Wiederholbarkeit des Sprungversuches, der in gleicher Weise auch konventionell durchgeführt wird, weist im zweiten Abschnitt nach Tabelle 4.2 (erster Niedrigscherratenbereich) eine erhöhte Standardabweichung von circa 10 % des Mittelwertes auf. Der folgende Hochscherabschnitt hingegen weicht um maximal 0,84 % des Mittelwertes ab. Im vierten Abschnitt, dem Strukturaufbau-Abschnitt, ist die Abweichung zum Mittelwert um etwa 4 %, verglichen mit dem zweiten Abschnitt, reduziert. Daher wurde zur quantitativen Auswertung Abschnitt drei und vier des Sprungversuches verwendet. Die Auswertung des Sprungversuches erfolgte in dieser Arbeit erstmalig in Form von an Bedingungen geknüpfte Kurvenverlaufscharakteristika. Konventionell wird die Steigung zwischen zwei festgelegten Viskositätswerten des Sprungversuches bestimmt. Somit kann allerdings keine Aussage zum qualitativen Verhalten (thixotrop oder rheopex) getroffen werden. Die in dieser Arbeit entwickelte und neuartige Methode zur Auswertung des Sprungversuches beschreibt und bewertet das zeitabhängige Verhalten qualitativ und quantitativ auf Grundlage der Krümmungs-, Steigungs- und Viskositätsparameter. Da die Abschnitte des Sprungversuches keiner mathematischen

Funktion folgen, wurden die Abschnitte in Segmente untergliedert und ausgewertet. Die Verfahrensschritte zur Auswertung des Sprungversuches sind in Abbildung 4.3 aufgeführt. Aufgrund der langen Messdauer, der Notwendigkeit von Präzisionsrheometern zur Durchführung der Messvorschriften und der mangelnden Umsetzbarkeit in produzierende Unternehmen wurde eine an industrielle Bedingungen angepasste Messvorschrift entwickelt. Erste Ringversuche an drei Rheometern und mit drei Prüfern weisen eine hohe Korrelation der Mess- und Analysenergebnisse auf. Die Messdauer konnte auf etwa 22 Minuten inklusive der Temperierung reduziert werden, was beispielsweise die Qualitätskontrolle der Suspension vor der Verarbeitung in der laufenden Produktion ermöglicht. Weiterhin wurden Untersuchungen des Fließverhaltens in Abhängigkeit von den Rohstoffparametern durchgeführt. Hierzu wurden zehn unterschiedliche Kaoline mit divergierenden Eigenschaften untersucht. Im Fokus standen die ermittelten PGV-Modellparameter, die PGF, die spezifische Oberfläche und die mineralogische Komposition der Rohstoffe. Der Einfluss der Partikelgrößenanteile in der Suspension erlaubt die mathematische Beschreibung der Schubspannungsentwicklung für Einzelrohstoffe. Eine allgemeine Abhängigkeit der Schubspannung zum masseprozentualen Anteil an Partikelgrößenfraktionen in der Suspension kann nicht formuliert werden. Die Modellparameter der PGV nach Tabelle 8.1 lassen teilweise qualitative Aussagen zur Schubspannungsentwicklung von auf Natriumkarbonat ansprechenden und nichtansprechenden zu verflüssigenden Rohstoffen zu. Abbildung 8.7 verdeutlicht dies anhand der Scherraten $\leq 20 \text{ s}^{-1}$ durch den weitgehend ähnlichen Kurvenverlauf der Rohstoffsuspensionen, des MEKA, BZ, OKA, SL-SanKa-L und Kick2, K11, K2 und CC31. Nicht in diese Reihe passen die Rohstoffe Kick1 und SL-S90. Die DHM-freien Rohstoffsuspensionen zeigen keine Korrelation zum Modellparameter des Partikelabstandes in der Suspension. Dies ist durch die pH-Werte ≤ 8 , dem konzentrierten Feststoffanteil in der Suspension und der somit zu erwartenden Konglomeratbildung zu erklären. Die Messung der PGV wird an verdünnten und DHM-enthaltenen Dispersionen durchgeführt, was die Anwendbarkeit auf konzentrierte und zusatzfreie Rohstoffsuspensionen ausschließt. Weiterhin können die Modellparameter, wie die spezifische Oberfläche nach der Methode von RRSB ermittelt nicht als sinnvoll einsetzbar betrachtet werden. Zum einen, da der Rohstoff SL-S90 aufgrund der sehr hohen Packungsdichte (Parameter n) eine errechnete spezifische Oberfläche von über $4000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ aufweisen würde und zum anderen, da keine Zusammenhänge zwischen der so ermittelten spezifischen Oberfläche und der Schubspannung festgestellt werden können. Mit der spezifischen Oberfläche des Rohstoffes in der Suspension, ermittelt nach dem Prinzip der Gasadsorption, kann ebenfalls kein Zusammenhang zur resultierenden Schubspannung hergestellt werden. Die Tonmineralanteile der Feststoffvariations-Reihe führt, unabhängig der Berechnungsmethode und der Scherbelastung, zu keiner quantifizierbaren Aussage. Am Punkt der

optimalen Verflüssigung wird ein exponentieller Zusammenhang des Tonmineralanteiles zur Schubspannung beobachtet, der im Bereich der niedrigen Scherbelastung nicht mehr vorhanden ist. Mit Ausnahme des Rohstoffes SL-S90, welcher durch den geringen Kaolinit und hohen Illit-Anteil diskrepante mineralogische Zusammensetzung aufweist, kann ein linearer Zusammenhang der in dieser Arbeit verwandten Kaoline, des Kaolinitanteiles zur Schubspannung im hohen und mittleren Scherbelastungsbereich festgestellt werden (siehe Abbildung 8.13). Zu erwähnen ist, dass die Berechnung des Kaolinit-Anteiles nach der normativen Analyse auf Glimmerbasis durchgeführt wurde. Glimmerminerale benötigen bei gleichem Alkali/Erdalkalieinsatz die dreifache Menge an Al_2O_3 . Dies führt bei 8 von 10 Kaolinen zu niedrigeren, berechneten Kaolinitanteilen. Der Einfluss des DHM Soda auf das Fließverhalten ist bei den verwendeten Kaolinen unterschiedlich stark ausgeprägt. Die gut zu verflüssigenden Kaoline passen in das ternäre Diagramm, erstellt von KROMER, zur Bestimmung der Verflüssigungswirkung. Der Punkt der geringsten Thixotropieneigung und der optimalen DHM-Konzentration im belastungsfreien Zustand der Suspension wird mit den Methoden des TI, SWI und der neuartigen Methode gleichermaßen ermittelt. Die Wirkung des DHM-Anteiles wird ausschließlich mit der neuartigen Auswertemethode erkannt, da das qualitative und quantitative zeitabhängige Verhalten berechnet wird. Durch die Elimination des zeitlichen Einflusses zur Bestimmung des belastungsabhängigen Fließverhaltens und dem Beginn der Messung mit der absteigenden Fließkurve ist die Fläche zwischen den Fließkurven ein Maß für die Gleichmäßigkeit des strukturellen Auf- und Abbaus. Weiterhin wird bei den Untersuchungen festgestellt, dass der Wechsel zu dilatantem Fließverhalten nicht zwangsläufig den Punkt der optimalen DHM-Konzentration kennzeichnet und noch weitere Reduktion der Schubspannung möglich ist. Aufgrund der neuartigen Messung der Belastungsabhängigkeit der Rohstoffsuspensionen kann das Auftreten des Schubspannungshügels bei tonmineralhaltigen Suspensionen auf Struktureffekte und deren Zusammenbruch zurückgeführt werden. Auch wird festgestellt, dass die Konstruktion von strukturellen Partikelnetzwerken weniger Energie benötigt, als deren Destruktion. Darüber hinaus wird bei verflüssigten Suspensionen ein Verhaltenswechsel vom strukturviskosen zum dilatanten beobachtet. Dieses Verhalten entsteht vermutlich durch den Abbau und die Ausrichtung von Partikeln im niedrigen Scherratenbereich und weist scherinduzierte Koagulation bei gesteigerter kinetischer Energie auf. Diese Vermutung könnte durch Schockgefrieren, anschließender Gefriertrocknung und Netzwerkuntersuchung veri-, bzw. falsifiziert werden. Aufgrund dieses Verhaltens ist zu vermuten, dass der strukturelle Einfluss der Tonminerale im Niederscherratenbereich größer als im Hochscherratenbereich ist. Der Konzentrationseinfluss des Feststoffes in der Suspension auf die rheologischen Eigenschaften ist groß, kann aber nur in Form einer Potenzfunktion für den jeweiligen Einzelrohstoff quantifiziert werden. Die in dieser Arbeit entwickel-

te Messvorschrift zur Bestimmung des belastungsabhängigen Fließverhaltens benötigt lange Messzeiten und moderne Hochleistungsrheometer. Durch Bildung von linearen Regressionsmodellen können die um eine Scherrate liegenden Schubspannungswerte statistisch signifikant nach den Gleichungen aus den Tabellen 9.1 und 9.2 für alle in dieser Arbeit erstellten Rohstoffsuspensionen berechnet werden. Dies lässt die Reduktion der Messpunkte von 80 auf 15 und somit die Verkürzung der Messdauer zu. Darüber hinaus ist die Berechnung des Niedrigscherratenabschnittes für Rheometer mit geringeren Spezifikationen möglich. Die allgemeine Gültigkeit dieser Regressionsmodelle zur Berechnung der umliegenden Schubspannungswerte von Kaolinsuspensionen bedarf einer weiteren Verifikation. Aufgrund der meist hohen Feststoffkonzentrationen in den Rohstoffsuspensionen war es mit den gegenwärtigen technischen Möglichkeiten nicht möglich, weder das Zeta-Potential noch die elektrokinetische Mobilität zu bestimmen. Zukünftig könnten Korrelationen des Fließverhaltens zur elektrokinetischen Mobilität und dem Zeta-Potential von ungewaschenen, hochkonzentrierten Rohstoffsuspensionen Gegenstand weiterer Untersuchungen sein. Weiterhin wurde das rheologische Verhalten aller Suspensionen isotherm bei 30 °C bestimmt. Die Änderung der Fließeigenschaften von Rohstoffsuspensionen in Abhängigkeit der Temperatur muss für die in dieser Arbeit entwickelten Messvorschriften erstellt werden. Des Weiteren sollte die Anpassung der Messvorschrift für industrielle Bedingungen noch in einem erweiterten Umfang und mit Hilfe zahlreicher Partner einer Messsystem- und Prüfmittelfähigkeitsanalyse unterzogen werden. Mit erfolgreicher Verifikation könnte diese Messvorschrift als Werkzeug zur Qualitätskontrolle, oder als Werte auf dem Rohstoffdatenblatt angewandt werden. Die Auswertung des Sprungversuches ermöglicht den quantitativen und qualitativen Vergleich von unterschiedlichen DHM und die Findung der optimalen Verflüssigerkonzentration. Quantitative Abhängigkeiten der Rohstoffeigenschaften zum Fließverhalten konnten nicht identifiziert werden. Statistische Methoden zur Auswertung großer Datenmengen sind zwar vorhanden, konnten allerdings mit keinem derzeit zur Verfügung stehenden und gängigen Computersystem ausgewertet werden.

Literaturverzeichnis

- [ACF⁺06] ANDREOLA, F ; CASTELLINI, E ; FERREIRA, JMF ; OLHERO, S ; ROMAGNOLI, M: Effect of sodium hexametaphosphate and ageing on the rheological behaviour of kaolin dispersions. In: *Applied Clay Science* 31 (2006), Nr. 1, S. 56–64
- [ACMR04] ANDREOLA, F. ; CASTELLINI, E. ; MANFREDINI, T. ; ROMAGNOLI, M.: The role of sodium hexametaphosphate in the dissolution process of kaolinite and kaolin. In: *Journal of the European Ceramic society* 24 (2004), Nr. 7, S. 2113–2124
- [Ben13] BENESCH, T.: *Schlüsselkonzepte zur Statistik*. Springer Spektrum-Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013. – ISBN 978-3-8274-2771-7
- [BL88] BRANDENBURG, U. ; LAGALY, G.: Rheological properties of sodium montmorillonite dispersions. In: *Applied Clay Science* 3 (1988), S. 263–279
- [BL13a] BERGAYA, F. (Hrsg.) ; LAGALY, G. (Hrsg.): *Handbook of Clay Science*. Bd. 5B. Second Edition. Elsevier, 2013. – ISBN 978-0-08-098258-8
- [BL13b] BERGAYA, F. (Hrsg.) ; LAGALY, G. (Hrsg.): *Handbook of Clay Science*. Bd. 5A. Second Edition. Elsevier, 2013. – ISBN 978-0-08-098259-5
- [BO92] BENNETT, H. ; OLIVER, G.J.: *XRF analysis of ceramics, minerals, and allied materials*. Wiley, 1992. – ISBN 9780471934578
- [Br6] BRÜCKNER, R.: Der Einfluss mechanischer Schwingungen auf das Fließverhalten von Kaolin-Wasser-Mischungen. In: *Ber. Dtsch. Keram. Ges.* 43 (1966), S. 709–717
- [Bru11] BRUICE, P.Y.: *Organische Chemie: Studieren kompakt*. Pearson Deutschland, 2011 (Always learning). – ISBN 9783868941029
- [BWF08] BERGMEISTER, K. ; WÖRNER, J.D. ; FINGERLOOS, F.: *2009 Beton-Kalender: Konstruktiver Hochbau Aktuelle Massivbaunormen*. Ernst & Sohn, 2008 (Beton-Kalender (VCH) * Series). – ISBN 9783433018545

- [Cha13] CHAPMAN, D. L.: LI. A contribution to the theory of electrocapillarity. In: *The London, Edinburgh, and Dublin philosophical magazine and journal of science* 25 (1913), Nr. 148, S. 475–481
- [CR08] CHHABRA, R. P. ; RICHARDSON, J. F.: *Non-newtonian Flow and Applied Rheology: Engineering Applications*. Second Edition. Butterworth-Heinemann - An Imprint of Elsevier, 2008
- [DF97] DINGER, D.R. ; FUNK, J.E.: Slip Control Using Particle Size Analysis and Specific Surface Area. In: *cfi Ceramic Forum International* 74 (1997), Nr. 6, S. 283–287
- [DHLL01] DAI, X. ; HOU, W. ; LI, S. ; LIU, S.: Influence of pH on the Thixotropiy of Magnesium Aluminium Hydroxide-Kaolinite Suspension. In: *Science in China, Series B: Chemistry* 44 (2001), December, Nr. 6, S. 641–649
- [DIN76] Norm DIN 66145 April 1976. *Darstellung von Korn-(Teilchen-)größenverteilungen; RRSB-Netz*
- [DIN84] Norm DIN 38414-4 Oktober 1984. *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Schlamm und Sedimente (Gruppe S); Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser*
- [DIN93] Norm DIN EN 27888 November 1993. *Wasserbeschaffenheit Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit*
- [DIN95] Norm DIN 1319-1 Januar 1995. *Grundlagen der Messtechnik*.
- [Din01] DINGER, D.R.: *Particle Calculations for Ceramists*. Dinger Ceramic Consulting Services, 2001. – ISBN 9780971569607
- [DIN03] Norm DIN 51001 August 2003. *Prüfung oxidischer Roh- und Werkstoffe; Allgemeine Arbeitsgrundlagen zur Röntgenfluoreszenz-Analyse (RFA)*
- [DIN07a] Norm DIN EN 1936 Februar 2007. *Prüfverfahren für Naturstein - Bestimmung der Reindichte, der Rohdichte, der offenen Porosität und der Gesamtporosität*
- [DIN07b] Norm DIN EN 725-5 April 2007. *Hochleistungskeramik - Prüfverfahren für keramische Pulver - Teil 5: Bestimmung der Teilchengrößenverteilung; Deutsche Fassung EN 725-5:2007*
- [DIN08] Norm DIN 53019-1 September 2008. *Viskosimetrie - Messung von Viskositäten und Fließkurven mit Rotationsviskosimetern - Teil 1: Grundlagen und Messgeometrie*

- [DIN09a] Norm DIN EN ISO 10304-1 Juli 2009. *Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von gelösten Anionen mittels Flüssigkeits-Ionenchromatographie – Teil 1: Bestimmung von Bromid, Chlorid, Fluorid, Nitrat, Nitrit, Phosphat und Sulfat (ISO 10304-1:2007)*
- [DIN09b] Norm DIN EN ISO 11885 September 2009. *Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von ausgewählten Elementen durch induktiv gekoppelte Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie (ICP-OES) (ISO 11885:2007)*
- [DIN12a] Norm DIN EN ISO 10523 April 2012. *Wasserbeschaffenheit – Bestimmung des pH-Werts (ISO 10523:2008)*
- [DIN12b] Norm DIN EN ISO 2431 März 2012. *Beschichtungsstoffe – Bestimmung der Auslaufzeit mit Auslaufbechern (ISO 2431:2011); Deutsche Fassung EN ISO 2431:2011*
- [DIN12c] Norm DIN SPEC 91143-2 September 2012. *Moderne rheologische Prüfverfahren – Teil 2: Thixotropie – Bestimmung der zeitabhängigen Strukturänderung – Grundlagen und Ringversuch*
- [DIN14] Norm DIN ISO 9277 Januar 2014. *Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Festkörpern mittels Gasadsorption - BET-Verfahren*
- [DL⁺41] DERJAGUIN, BV ; LANDAU, L u. a.: Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes. In: *Acta physicochim. URSS* 14 (1941), Nr. 6, S. 633–662
- [DS07] DIETRICH, E. ; SCHULZE, A.: *Prüfprozesseignung - Prüfmittelfähigkeit und Messunsicherheit im aktuellen Normenumfeld*. 3., aktualisierte und erweiterte Auflage. Carl Hanser Verlag München Wien, 2007. – ISBN 978-3-446-40732-9
- [DSB⁺14] DEGEN, T. ; SADKI, M. ; BRON, E. ; KÖNIG, U. ; NENERT, G.: The HighScore suite. In: *Powder Diffraction- Journal of Materials Characterization* 29 (2014), Oktober, S. 13–18
- [FC02] FAN, Z ; CHEN, JY: Modelling of rheological behaviour of semisolid metal slurries Part 4–Effects of particle morphology. In: *Materials science and technology* 18 (2002), Nr. 3, S. 258–267
- [Fig04] FIGURA, L.O.: *Lebensmittelp Physik: Physikalische Kenngrößen - Messung und Anwendung*. Springer Berlin Heidelberg New York, 2004., 2004. – ISBN 9783540203377

- [Fir76] FIRTH, BA.: flow properties of coagulated colloidal suspensions. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 57 (1976), November, S. 257–275
- [FT07] FIGURA, L. ; TEIXEIRA, A.A.: *Food Physics: Physical Properties - Measurement and Applications*. Springer Berlin Heidelberg, 2007. – ISBN 9783540341949
- [Fuc98] FUCHS, A.: *Flockungsverhalten von Latex-Suspensionen bei Adsorption kationischer Polyelektrolyte verschiedener Molmassen und Ladungsdichten*. Utz, Wiss., 1998. – ISBN 9783896754202
- [Geh98] GEHM, L.: *Rheologie - Praxisorientierte Grundlagen und Glossar*. Curt R. Vincentz Verlag, Hannover, 1998
- [Gen04] GENERAL MOTORS CO. - GM POWERTRAIN (Hrsg.): *SP-Q-EMS-Global 10.6 - Evaluation of Measurement Systems Specification*. General Motors Co. - GM Powertrain, Juli 2004
- [Gie94] GIESEKUS, H.: *Phänomenologische Rheologie: Eine Einführung*. Springer Berlin Heidelberg, 1994. – ISBN 9783540575139
- [GM95] GUGGENHEIM, S. ; MARTIN, R. T.: Definition of Clay and Clay Mineral: Joint Report of the AIPEA Nomenclature and CMS Nomenclature Committees. In: *Clays and Clay Minerals* 43 (1995), Nr. 2, S. 255–257
- [Gou10] GOUY, G.: Sur la constitution de la charge electrique a la surface d'un electrolyte. In: *J. phys* 9 (1910), Nr. 4, S. 457–468
- [Hah87] HAHN, Ch: *Rheologische Untersuchungen tonmineralhaltiger Suspensionen*. Deutsche Keramische Gesellschaft, 1987
- [Han13] HANCKE, K.: *Wasseraufbereitung: Chemie und chemische Verfahrenstechnik*. Springer Berlin Heidelberg, 2013 (VDI-Buch). – ISBN 9783662108468
- [Har14] HARTEN, U.: *Physik: Eine Einführung für Ingenieure und Naturwissenschaftler*. Springer Berlin Heidelberg, 2014 (Springer-Lehrbuch). – ISBN 9783642538544
- [HCF60] HOFMANN, U. ; CZERCH, W. ; FRÜHAUF, K.: Über die Ursachen der Verflüssigung des Kaolins. In: *Ber. Dtsch. Keram. Ges.* 37 (1960), S. 255–265
- [Her64] HERRMANN, K. R.: Studie zur Messung der Thixotropie von keramischplastischen Massen. In: *Sprechs.* 97 (1964), S. 332–336

- [Her02] HERRMANN, J.: *Entwicklung von Messmethoden zur Untersuchung der rheologischen Eigenschaften der Maische*, Technische Universität München, Diss., 2002
- [HF04] HAUSER-FUHLBERG, M.: *Einlagerung von Initiator-/Monomer-Molekülen in Kaolinit für eine polymergesteuerte Delamination zur Herstellung von Nanokompositen*, Universität Fridericiana zu Karlsruhe, Diss., 2004
- [HFW57] HOFMANN, U ; FAHN, R ; WEISS, A.: Thixotropie bei Kaolinit und innerkristalline Quellung bei Montmorillonit. In: *Kolloid-Zeitschrift* 151 (1957), Nr. 2, S. 97–115
- [Hof64] HOFMANN, U.: Oberflächenladung und Rheologie der Tonminerale. In: *Ber. Dtsch. Keram. Ges.* 41 (1964), S. 680–686
- [Hou81] HOUSKA, M.: *Engineering Aspects of the Rheology of Thixotropic Liquids*, Technical University of Prague, Diss., 1981
- [HW13] HAHN-WEINHEIMER, P.: *Grundlagen und praktische Anwendung der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)*. Vieweg+Teubner Verlag, 2013. – ISBN 9783663140986
- [ISO94] Norm ISO 3219 Oktober 1994. *Polymere / Harze in flüssigem, emulgiertem oder dispergiertem Zustand. Bestimmung der Viskosität mit einem Rotationsviskosimeter bei definiertem Geschwindigkeitsgefälle*.
- [JL13] JASMUND, K. ; LAGALY, G.: *Tonminerale und Tone: Struktur, Eigenschaften, Anwendungen und Einsatz in Industrie und Umwelt*. Steinkopff, 2013. – ISBN 9783642724886
- [Jun10] JUNGE, G.: *Einführung in die Technische Strömungslehre*. Fachbuchverlag Leipzig im Carl Hanser Verlag, 2010. – ISBN 978-3-446-42300-8
- [KD59] KRIEGER, I. ; DOUGHERTY, T.J.: A Mechanism for NonNewtonian Flow in Suspensions of Rigid Spheres. In: *Trans. Soc. Rheol.* 3 (1959)
- [Kle01a] KLEIN, G.: Bewertung und Beurteilung keramischer Suspensionen, Teil I. In: *Keramische Zeitschrift* 53 (2001), Nr. 7, S. 578–584
- [Kle01b] KLEIN, G.: Bewertung und Beurteilung keramischer Suspensionen, Teil II. In: *Keramische Zeitschrift* 53 (2001), Nr. 8, S. 688–693
- [Kol04] KOLLENBERG, W.: *Technische Keramik: Grundlagen, Werkstoffe, Verfahrenstechnik*. Vulkan-Verlag, 2004. – ISBN 9783802729270

- [Kri13] KRISCHNER, H.: *Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse: Lehrbuch für Physiker, Chemiker, Physikochemiker, Metallurgen, Kristallographen und Mineralogen im 2. Studienabschnitt*. Vieweg+Teubner Verlag, 2013. – ISBN 9783322989932
- [Kro89] KROMER, H.: Korrelationen zwischen Stoffbestand und Verflüssigungsverhalten westdeutscher, industriell bedeutsamer Tonrohstoffe. / Abschlussbericht des AiF-Forschungsvorhabens Nr. 6493, Regensburg. 1989. – Forschungsbericht
- [Lat08a] LATIEF, O.: Neue Entwicklungen der SanLine-Produktgruppe der Stephan Schmidt Gruppe. In: *cfi Ceramic Forum International/DKG* 85 (2008), Nr. 9, S. D17
- [Lat08b] LATIEF, O.: Rheologische Untersuchungsmethoden an Sanitärtonen. In: *cfi Ceramic Forum International/DKG* 85 (2008), Nr. 1-2, S. D11–D12
- [Leg12] LEGRIX, J.C.: *Strömungssimulation der Füllung einer Druckgussform mit Alumosilikatsuspensionen*, Universität des Saarlandes, Diss., 2012
- [Lin07] LINK, S.: Uncertainties and Influences in Measurement Techniques for Ceramics. In: *Interceram - International Ceramic Review* 1 (2007), S. 10–13
- [LSZ97] LAGALY, G. ; SCHULZ, O. ; ZIMEHL, R.: *Dispersionen und Emulsionen - Eine Einführung in die Kolloidik feinverteilter Stoffe einschließlich der Tonminerale*. Springer Berlin Heidelberg, 1997. – 560 S. – ISBN 978–3–7985–1087–6
- [Mal13] MALVERN INSTRUMENTS LIMITED (Hrsg.): *Kinexus Series - Redefining Rheometer Capabilities*. Grovewood Road, Malvern, Worcestershire: Malvern Instruments Limited, 2013
- [Met10] METZGER, T. G.: *Das Rheologie Handbuch - Für Anwender von Rotations- und Oszillations-Rheometern*. 3. überarbeitete Auflage. Vincentz Network, Hannover, Germany, 2010. – ISBN 3–86630–863–9
- [MF99] MARR, W.A. ; FAIRHURST, C.: *Nondestructive and Automated Testing for Soil and Rock Properties*. ASTM, 1999 (ASTM STP 1350 Nr. 1350). – ISBN 9780803124936
- [MMS03] MEICHSNER, G. ; MEZGER, T. ; SCHRÖDER, J.: *Lackeigenschaften messen und steuern*. Vincentz, 2003 (Coatings-Compendien). – ISBN 9783878707394

- [MTS96] MÜLLER, R.H. ; THODE, K. ; SCHUHMAN, R.: *Teilchengrößenmessung in der Laborpraxis: kurzes Lehrbuch mit Einführung in die Theorie: Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS) - Laserdiffraktometrie (LD) - Coulter-Messprinzip (CM) und Messbeispielen aus dem Schwerpunktbereich der Koaleszenzuntersuchungen: - Turbidimetrie vs. Coulter-Counter-Assay ; erstellt anlässlich: Colloidal drug carriers (cdc), 3rd expert meeting, Workshop "Particle Sizing", 29 - 31 May 1997, Berlin ; mit 21 Tabellen.* Wiss. Verlag-Ges., 1996 (Arbeitsgemeinschaft für Pharmazeutische Verfahrenstechnik: Paperback APV). – ISBN 9783804714908
- [MZ14] MACHERAUCH, E. ; ZOCH, H.W.: *Praktikum in Werkstoffkunde: 95 ausführliche Versuche aus wichtigen Gebieten der Werkstofftechnik.* Springer Fachmedien Wiesbaden, 2014. – ISBN 9783658050382
- [OM13] OKRUSCH, M. ; MATTHES, S.: *Mineralogie - Eine Einführung in die spezielle Mineralogie, Petrologie und Lagerstättenkunde.* 9. Auflage. Springer Spektrum, 2013
- [PHY] PHYSICA MESSTECHNIK GMBH (Hrsg.): *Operating Manual for MCR 300.* 2.10. Vor dem Lauch 6 D-70567 Stuttgart: PHYSICA Messtechnik GmbH
- [Q-D99] Q-DAS GMBH (Hrsg.): *Leitfaden d. Automobilindustrie zum "Fähigkeitsnachweis von Messsystemen".* Q-DAS GmbH, 1999
- [RA07] ROMAGNOLI, M ; ANDREOLA, F: Mixture of deflocculants: a systematic approach. In: *Journal of the European Ceramic Society* 27 (2007), Nr. 2, S. 1871–1874
- [Rao13] RAO, A.: *Rheology of Fluid, Semisolid, and Solid Foods: Principles and Applications.* Springer US, 2013 (Food Engineering Series). – ISBN 9781461492306
- [RM97] REYNOLDS, R. C. Jr. ; M., Moore D.: *X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals.* Second Edition. Oxford University Press, 1997. – 378 S. – ISBN 0-19-508713-5
- [Rob01] ROBERT BOSCH GMBH (Hrsg.): *Schriftenreihe "Qualitätssicherung in der Robert-Bosch-Gruppe Nr.8 Messunsicherheit.* Robert Bosch GmbH, 2001
- [Sca02] SCAPOZZA, I.: *Untersuchungen zum Verhalten einer Kombinationsbarriere aus Asphalt auf mineralischer Trag- und Dichtungsschicht.* vdf, Hochsch.-Verlag an der ETH, 2002 (ETH-Dissertation). – ISBN 9783728127938

- [SKTL15] SEFFERN, P. ; KLEIN, L. ; TISCHER, D. ; LIERSCH, A.: Development of a silicon-infiltrated silicon carbide (SiSiC) friction layer by the doctor-blade technique using a computer-optimized calculation for the packing density. In: *Materials Science Forum* 825-826 (2015), S. 264–270. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.825-826.264>. – DOI 10.4028/www.scientific.net/MSF.825-826.264
- [SS06] SALMANG, H. ; SCHOLZE, H. ; TELLE, R. (Hrsg.): *Keramik*. Springer Berlin Heidelberg, 2006. – ISBN 9783540632733
- [STLF10] SHANKAR, P. ; TEO, J. ; LEONG, Y. ; FOURIE, M. A. and F. A. and Fahey: Adsorbed phosphate additives for interrogating the nature of interparticle forces in kaolin clay slurries via rheological yield stress. In: *Advanced Powder Technology* 21 (2010), Nr. 4, S. 380–385
- [Tad11] TADROS, T.F.: *Rheology of Dispersions: Principles and Applications*. Wiley, 2011. – ISBN 9783527632398
- [Tad12] TADROS, T.F.: *Dispersion of Powders in Liquids and Stabilization of Suspensions*. Wiley, 2012. – ISBN 9783527656615
- [Tay23] TAYLOR, G. I.: Stability of a viscous liquid contained between two rotating cylinders. In: *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character* 223 (1923), S. 289–343
- [Thi42] THIESSEN, P.A.: Wechselseitige Adsorption von Kolloiden. In: *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie* 48 (1942), Nr. 12, S. 675–681
- [TK09] THOMAS, N. ; KRAMER, M.: Characterisation of Ball Clays by Bohlin Rheometry. In: *cfi Ceramic Forum International* 86 (2009), Nr. 3, S. E22–E28
- [TLL⁺09] TEH, E. J. ; LEONG, Y. K. ; LIU, Y. ; FOURIE, A. B. ; FAHEY, M.: Differences in the Rheology and Surface Chemistry of Kaolin Clay Slurries: The Source of the Variations. In: *Chemical Engineering Science* 64 (2009), S. 3817–3825
- [TP84] TORRANCE, J K. ; PIRNAT, M.: Effect of pH on the rheology of marine clay from the site of the South Nation River, Canada, landslide of 1971. In: *Clays and Clay Minerals* 32 (1984), Nr. 5, S. 384–390

- [VO48] VERWEY, E.J.W. ; OVERBEEK, J.T.G.: Theory of the stability of lyophobic colloids: the interaction of sol particles having an electric double layer. (1948)
- [Wat05] WATERS, B.: Balancing Firmness with Packing in Pressure Casting Sanitaryware. In: *cfi/Ber. DKG* 82 (2005), Nr. 3, S. E32–E36
- [Wis75] WISHART, D.: *Clustan 1 c User Manual.*, 1975
- [Wor13] WORTHOFF, R.: *Technische Rheologie - in Beispielen und Berechnungen.* Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013. – 185 S. – ISBN 978–3–527–33604–3
- [WWB13] WÄLDER, K. ; WÄLDER, O. ; BRUNNER, F.J.: *Statistische Methoden der Qualitätssicherung: Praktische Anwendung mit MINITAB und JMP.* Carl Hanser Verlag GmbH & Company KG, 2013 (Hanser eLibrary). – ISBN 9783446436688

Abbildungsverzeichnis

2.1. Struktur Kaolinit	7
2.2. Kaolinitaggregate	8
2.3. Zwei-Platten-Modell	9
2.4. Fließverhalten unterschiedlicher Fluide	10
2.5. Das NEWTON-Element	11
2.6. Das HOOKE-Element	12
2.7. Das ST. VENANT-Element	12
2.8. Beschreibung der Visko-Elasto-Plastizität	13
2.9. Zeitabhängiges Verhalten	15
2.10. Darstellung eines Auslaufviskosimeters	17
2.11. Aufbau eines Rheometers als einteiliges System	18
2.12. Überblick über die konventionellen Messsysteme für Rheometer	19
2.13. Verlauf der linearen Scherratenrampe	22
2.14. Qualitativer Verlauf der treppenförmigen Scherratenrampe	23
2.15. Der Drei-Phasen-Sprungversuch	24
2.16. Sternmodell	26
2.17. DLVO-Diagramm	27
2.18. Kartenhaus- und Bandstruktur	29
3.1. Aufbau eines Lasergranulometers	35
3.2. Schematische Darstellung eines BET-Diagramms	36
3.3. Braggsche Interferenzbedingung	38
4.1. Reihenfolge der Mineralphasenberechnung	42
4.2. Profil der Scherratenrampe zur Messung des belastungsabhängigen Fließ- verhaltens der Tonmineraldispersionen in dieser Arbeit.	50
4.3. Mangelnde Beschreibung der Zeitabhängigkeit	53
4.4. Organigramm Sprungversuchs-Auswertung	55
5.1. Wiederholbarkeit der Scherratenrampe geamt	58
5.2. Wiederholbarkeit der Scherratenrampe Niedrigscherratenbereich	59
5.3. Wiederholbarkeit	60

6.1. Scherratenverlauf Rohrleitung	64
6.2. Fließkurve industrielles Messregime	67
6.3. Sprungversuch industrielles Messregime	68
8.1. PGV der Rohstoffe	74
8.2. PGF gegen Schubspannung - Sedimentationsanalyse	75
8.3. PGF gegen Schubspannung - Laserbeugungsanalyse	76
8.4. PGF gegen Schubspannung DHM-frei - Sedimentationsanalyse	78
8.5. PGF gegen Schubspannung optimale DHM Konzentration- Sedimenta- tionsanalyse	79
8.6. IPS der optimal verflüssigten Suspensionen	80
8.7. IPS der Feststoffvariationsreihe	81
8.8. SSA der Feststoffvariationsreihe	83
8.9. PXRD - Kaolin - Illitanteil	85
8.10. Abhängigkeit Mineralogie - Feststoffvariation	86
8.11. Abhängigkeit Gesamtmineralogie - Feststoffvariation	87
8.12. Abhängigkeit Mineralogie - optimale Verflüssigung	87
8.13. Abhängigkeit Mineralogie - ohne Verflüssigung	88
8.14. DHM-Variation eines industrienahen Versatzes	94
8.15. DHM-Variation eines industrienahen Versatzes - Niedrigscherraten	95
8.16. Dreistoffdiagramm - Verflüssigung - Illit	97
8.17. Fließkurve DHM 55 m% Feststoff	98
8.18. Fließkurve DHM 55 m% Feststoff Niedrigscherratenbereich	99
8.19. Sprungversuch DHM 55 m% Feststoff	100
8.20. Einfluss des Feststoffanteils auf die Schubspannung	102
9.1. Lineare Abhängigkeit der Schubspannungswerte.	104
9.2. Statistisches Modell zur Entwicklung der Fließkurve - Abwärts	107
9.3. Statistisches Modell zur Entwicklung der Fließkurve - Aufwärts	110
A.1. DHM-Variation Kick1	A 4
A.2. DHM-Variation Kick1 Scherrate	A 5
A.3. DHM-Variation Kick1 Scherrate Vergrößerung	A 6
A.4. DHM-Variation Kick2	A 9
A.5. DHM-Variation Kick2 Scherrate	A 10
A.6. DHM-Variation Kick2 Scherrate Vergrößerung	A 11
A.7. DHM-Variation K2	A 14
A.8. DHM-Variation K2 Scherrate	A 15
A.9. DHM-Variation K2 Scherrate Vergrößerung	A 16
A.10. DHM-Variation K11	A 19

A.11.DHM-Variation K11 Scherrate	A 20
A.12.DHM-Variation K11 Scherrate Vergrößerung	A 21
A.13.DHM-Variation MEKA	A 24
A.14.DHM-Variation MEKA Scherrate	A 25
A.15.DHM-Variation MEKA Scherrate Vergrößerung	A 26
A.16.DHM-Variation BZ	A 29
A.17.DHM-Variation BZ Scherrate	A 30
A.18.DHM-Variation BZ Scherrate Vergrößerung	A 31
A.19.DHM-Variation OKA	A 34
A.20.DHM-Variation OKA Scherrate	A 35
A.21.DHM-Variation OKA Scherrate Vergrößerung	A 36
A.22.DHM-Variation SL-SanKa-L	A 39
A.23.DHM-Variation SL-SanKa-L Scherrate	A 40
A.24.DHM-Variation SL-SanKa-L Scherrate Vergrößerung	A 41
A.25.DHM-Variation SL-S90	A 44
A.26.DHM-Variation SL-S90 Scherrate	A 45
A.27.DHM-Variation SL-S90 Scherrate Vergrößerung	A 46
A.28.DHM-Variation CC31	A 49
A.29.DHM-Variation CC31 Scherrate	A 50
A.30.DHM-Variation CC31 Scherrate Vergrößerung	A 51
B.1. MSA-Typ1 Parameter n	A 54
B.2. MSA-Typ1 Parameter k1	A 54
B.3. MSA-Typ1 Parameter k2	A 55
B.4. MSA-Typ1 bei 300 s^{-1}	A 55
B.5. MSA-Typ1 bei 150 s^{-1}	A 56
B.6. MSA-Typ1 bei 100 s^{-1}	A 56
B.7. MSA-Typ1 bei 20 s^{-1}	A 57
B.8. MSA-Typ1 bei 1 s^{-1}	A 57
B.9. MSA-Typ1 Sprungversuch	A 58
B.10.MSA-Typ1 Sprungversuch geringere Toleranz	A 58

Tabellenverzeichnis

2.1. Übersicht der Rheometer-Messsysteme	20
2.2. Regeln zur Bestimmung des Verflüssigungsgrades nach KROMER	24
3.1. Verwendete Rohstoffe	31
3.2. Regime zur Herstellung von Analysedispersionen zur Partikelgrößenverteilungsmessung.	33
4.2. Rotationsrheometrisches Messregime für den Sprungversuch	49
4.3. Entwickelte Messvorschrift der Scherratentabelle	50
6.1. Messregime zur Prüfung des Fließverhaltens - Industrie	62
6.2. Wiederholbarkeit und Toleranzen der Messsystemanalyse Typ 1	66
6.3. Abweichung der Schubspannungswerte der Fließkurve	67
6.4. Abweichung der Schubspannungswerte des Sprungversuches	68
7.1. Versuchsübersicht der Variation der Feststoffkonzentration	70
7.2. Versuchsplan der Variation der Dispergierhilfsmittelkonzentration . . .	71
7.3. Versuchsplan der Variation der Dispergierhilfsmittelkonzentration . . .	72
8.2. Ergebnisse der quantitativen Mineralphasenberechnung	84
8.3. Gegenüberstellung des opt. DHM-Anteiles	89
8.4. Mit unterschiedlichen Auswertemethoden ermittelte optimale Dispergierhilfsmittelkonzentration in m% bei Belastung (Scherratentabelle) und in Ruhe (Sprungversuch).	90
8.5. Übersicht der rheologischen Parameter für die unterschiedlichen Konzentrationen an Sodazusatz der PV-Suspensionen nach der in dieser Arbeit entwickelten Auswertemethode des Sprungversuches.	96
9.1. Modellfunktionen zur Berechnung der Fließkurve - Abwärtsfunktion . .	106
9.2. Modellfunktionen zur Berechnung der Fließkurve - Aufwärtsfunktion . .	109
A.1. Übersicht der rheologischen Parameter für die unterschiedlichen Konzentrationen an Sodazusatz.	A 2

A.2. Übersicht der rheologischen Parameter für die unterschiedlichen Konzentrationen an Sodazusatz bezüglich des Rohstoffes Kick1 nach der neuartigen Auswertung des Sprungversuches.	A 3
A.3. Übersicht der rheologischen Parameter für die unterschiedlichen Konzentrationen an Sodazusatz für den Rohstoff Kick2.	A 7
A.4. Übersicht der rheologischen Parameter für die unterschiedlichen Konzentrationen an Sodazusatz bezüglich des Rohstoffes Kick2 nach der neuartigen Auswertung des Sprungversuches.	A 8
A.5. Übersicht der rheologischen Parameter für die unterschiedlichen Konzentrationen an Sodazusatz für den Rohstoff K2.	A 12
A.6. Übersicht der rheologischen Parameter für die unterschiedlichen Konzentrationen an Sodazusatz bezüglich des Rohstoffes K2 nach der neuartigen Auswertung des Sprungversuches.	A 13
A.7. Übersicht der rheologischen Parameter für die unterschiedlichen Konzentrationen an Sodazusatz für den Rohstoff K11.	A 17
A.8. Übersicht der rheologischen Parameter für die unterschiedlichen Konzentrationen an Sodazusatz bezüglich des Rohstoffes K11 nach der neuartigen Auswertung des Sprungversuches.	A 18
A.9. Übersicht der rheologischen Parameter für die unterschiedlichen Konzentrationen an Sodazusatz für den Rohstoff MEKA.	A 22
A.10. Übersicht der rheologischen Parameter für die unterschiedlichen Konzentrationen an Sodazusatz bezüglich des Rohstoffes MEKA nach der neuartigen Auswertung des Sprungversuches.	A 23
A.11. Übersicht der rheologischen Parameter für die unterschiedlichen Konzentrationen an Sodazusatz für den Rohstoff BZ.	A 27
A.12. Übersicht der rheologischen Parameter für die unterschiedlichen Konzentrationen an Sodazusatz bezüglich des Rohstoffes BZ nach der neuartigen Auswertung des Sprungversuches.	A 28
A.13. Übersicht der rheologischen Parameter für die unterschiedlichen Konzentrationen an Sodazusatz für den Rohstoff OKA.	A 32
A.14. Übersicht der rheologischen Parameter für die unterschiedlichen Konzentrationen an Sodazusatz bezüglich des Rohstoffes OKA nach der neuartigen Auswertung des Sprungversuches.	A 33
A.15. Übersicht der rheologischen Parameter für die unterschiedlichen Konzentrationen an Sodazusatz für den Rohstoff SL-SanKa-L.	A 37
A.16. Übersicht der rheologischen Parameter für die unterschiedlichen Konzentrationen an Sodazusatz bezüglich des Rohstoffes SL-SanKa-L nach der neuartigen Auswertung des Sprungversuches.	A 38

A.17.Übersicht der rheologischen Parameter für die unterschiedlichen Konzentrationen an Sodazusatz für den Rohstoff SL-S90.	A 42
A.18.Übersicht der rheologischen Parameter für die unterschiedlichen Konzentrationen an Sodazusatz bezüglich des Rohstoffes SL-SanKa-L nach der neuartigen Auswertung des Sprungversuches.	A 43
A.19.Übersicht der rheologischen Parameter für die unterschiedlichen Konzentrationen an Sodazusatz für den Rohstoff CC31.	A 47
A.20.Übersicht der rheologischen Parameter für die unterschiedlichen Konzentrationen an Sodazusatz bezüglich des Rohstoffes CC31 nach der neuartigen Auswertung des Sprungversuches.	A 48
A.21.Übersicht der rheologischen Parameter für die unterschiedlichen Konzentrationen an Sodazusatz bezüglich der Rohstoffe aus Tabelle 7.3 nach der neuartigen Auswertung des Sprungversuches.	A 52
A.22.Übersicht der rheologischen Parameter für die unterschiedlichen Konzentrationen an Sodazusatz für die Versätze nach Tabelle 7.3.	A 53
B.1. Wiederholbarkeit der für diese Arbeit entwickelten Messvorschrift zur Ermittlung der Fließkurve - Abwärtsrampe. Teil 1	A 59
B.2. Wiederholbarkeit der für diese Arbeit entwickelten Messvorschrift zur Ermittlung der Fließkurve - Abwärtsrampe. Teil 2	A 60
B.3. Wiederholbarkeit der für diese Arbeit entwickelten Messvorschrift zur Ermittlung der Fließkurve - Aufwärtsrampe. Teil 1	A 61
B.4. Wiederholbarkeit der für diese Arbeit entwickelten Messvorschrift zur Ermittlung der Fließkurve - Aufwärtsrampe. Teil 2	A 62
C.1. Ergebnis der RFA der Rohstoffe Teil 1.	A 63
C.2. Ergebnis der RFA der Rohstoffe Teil 2.	A 63
C.3. Ergebnis diverser Rohstoffeigenschaften Teil 1.	A 64
C.4. Ergebnis diverser Rohstoffeigenschaften Teil 2.	A 64

Anhang

A. Dispergierhilfsmittelreihen der Rohstoffe

Tab. A.1.: Übersicht der rheologischen Parameter für die unterschiedlichen Konzentrationen an Sodazusatz.

Kick1 c_{Soda} in m%	Fläche zwischen $0,1-20\text{ s}^{-1}$ in Pa s^{-1}	Fläche zwischen $20-500\text{ s}^{-1}$ in Pa s^{-1}	n nach KRO- MER	HERSCHEL- BULKLEY- Parameter τ_0 in Pa; k; n	TI in mPa	SWI
0	8,52	578,81	2,49	7,79; 0,192; 0,81	116,96	2,46
0,05	-13,60	-117,51	1,26	1,96; 0,006; 1,25	19,74	2,30
0,075	-13,29	-196,43	1,24	1,91; 0,004; 1,29	19,92	2,33
0,1	-13,87	-129,56	1,28	2,19; 0,004; 1,31	23,64	2,38
0,125	-14,65	-115,71	1,32	2,34; 0,005; 1,28	27,83	2,42
0,15	-13,02	-218,11	1,25	1,89; 0,003; 1,35	19,17	2,36
0,175	-13,57	-99,96	1,25	1,89; 0,003; 1,33	18,61	2,38
0,2	-12,52	-61,79	1,23	1,57; 0,003; 1,31	16,44	2,33
0,225	-12,18	-79,40	1,24	1,44; 0,004; 1,29	15,51	2,31

Tab. A.2.: Übersicht der rheologischen Parameter für die unterschiedlichen Konzentrationen an Sodazusatz bezüglich des Rohstoffes Kick1 nach der neuartigen Auswertung des Sprungversuches.

Kick1 c_{Soda} in m%	Hoch- scher- bereich	Wieder- aufbau- bereich	$t _{\eta_{max}}$ in s	η_{max} in Pas	$t _{\eta_{wechsel}}$ in s	t der Bedin- gung P in s	MW(η) 660- 2040 s in Pas	c_{Soda} optimal in m%
0	rheopex	rheopex	888	39,84	1656	-	33,67	0,225
0,05	rheopex	thixotrop	-	7,29	-	-	6,35	0,225*
0,075	rheopex	thixotrop	-	7,49	-	-	6,44	0,225**
0,1	rheopex	thixotrop	-	8,6	-	-	7,62	
0,125	rheopex	thixotrop	-	9,92	-	-	9,02	
0,15	thixotrop	thixotrop	-	6,81	-	-	6,09	
0,175	thixotrop	thixotrop	-	6,54	-	-	5,87	
0,2	thixotrop	thixotrop	-	5,63	-	-	5,14	
0,225	thixotrop	thixotrop	-	5,36	-	-	4,9	

* Dieser Wert wurde durch Entfernung der Thixotropiebedingung in der Hochscherphase erzeugt.

** Dieser Wert wurde durch Entfernung aller Thixotropie- und Linearitätsbedingungen erzeugt.

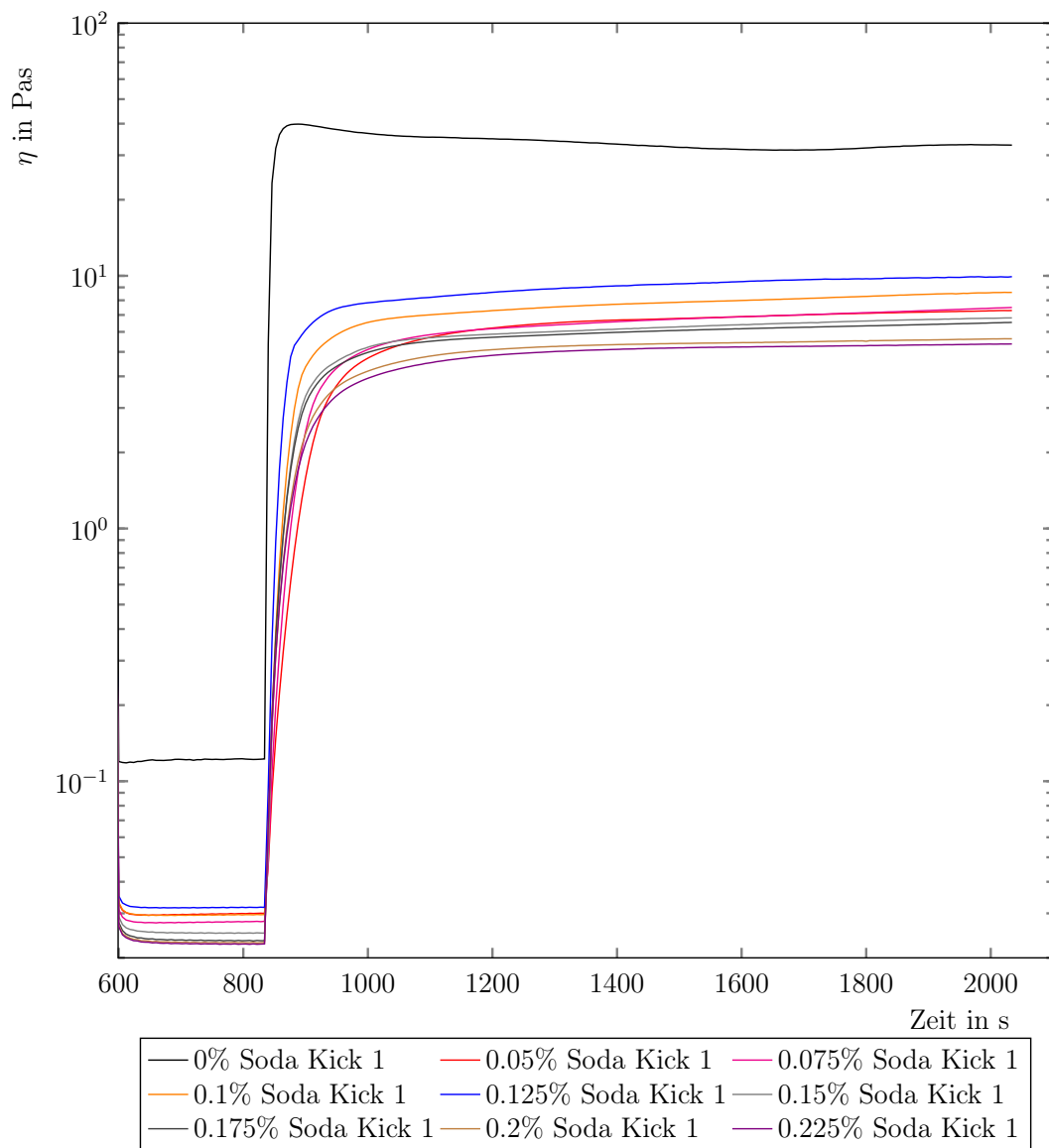


Abb. A.1.: Darstellung des Sprungversuches der unterschiedlichen Verflüssigungsstufen des Rohstoffes Kick1.

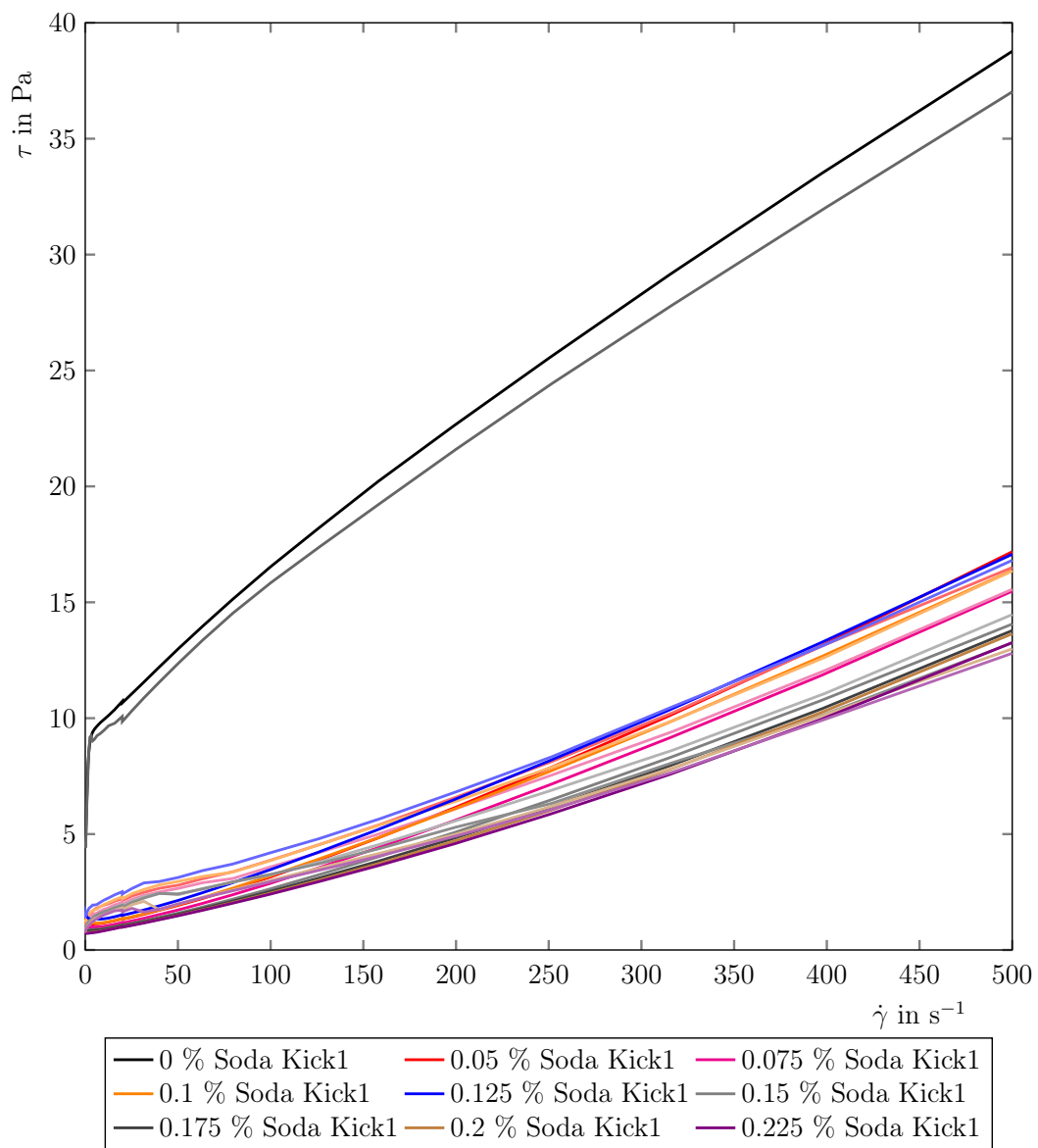


Abb. A.2.: Darstellung der Scherratenrampe der unterschiedlichen Verflüssigungsstufen des Rohstoffes Kick1. Dargestellt sind die Verflüssigungsstufen aus Tabelle A.1.

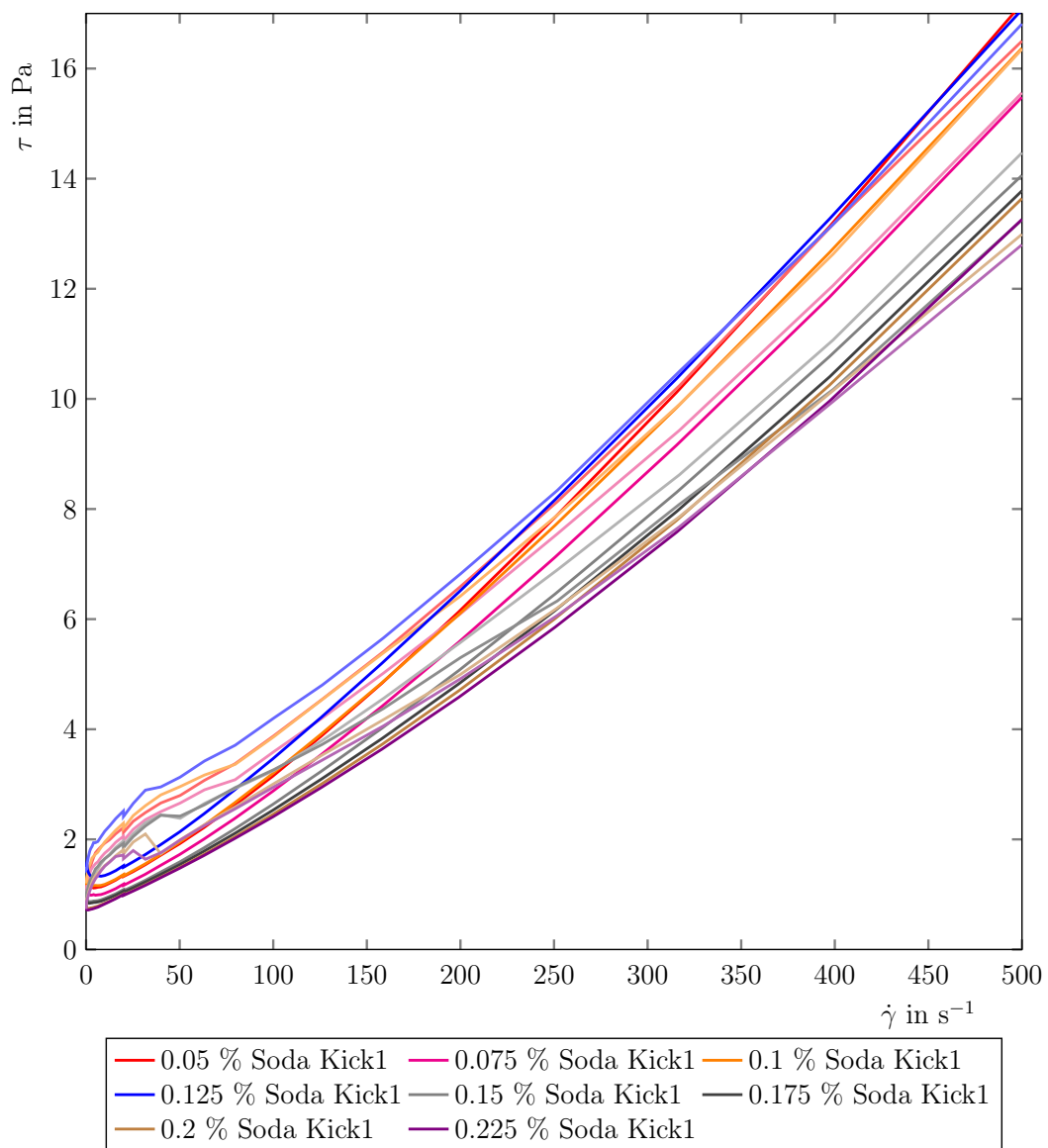


Abb. A.3.: Darstellung der Scherratenrampe der unterschiedlichen Verflüssigungsstufen des Rohstoffes Kick1. Dargestellt sind die Verflüssigungsstufen $\leq 17 \text{ Pa}$ aus Tabelle A.1.

Tab. A.3.: Übersicht der rheologischen Parameter für die unterschiedlichen Konzentrationen an Sodazusatz für den Rohstoff Kick2.

Kick2 c_{Soda} in m%	Fläche zwischen $0,1-20\text{ s}^{-1}$ in Pa s^{-1}	Fläche zwischen $20-500\text{ s}^{-1}$ in Pa s^{-1}	n nach KRO- MER	HERSCHEL- BULKLEY- Parameter τ_0 in Pa; k; n	TI in mPa	SWI
0	2,99	399,91	1,88	3,4; 0,172; 0,8	36,12	2,12
0,05	-5,17	264,44	1,28	1,1; 0,059; 0,93	21,91	2,12
0,075	-5,37	292,82	1,31	1,19; 0,068; 0,92	19,12	2,09
0,1	-5,86	165,42	1,13	0,76; 0,036; 1,0	12,11	1,98
0,125	-5,78	93,92	1,11	0,72; 0,032; 1,02	11,08	1,94
0,15	-6,00	33,45	1,11	0,73; 0,033; 1,02	11,93	1,97
0,175	-6,10	16,92	1,11	0,71; 0,033; 1,01	12,05	1,98
0,2	-6,23	32,42	1,12	0,73; 0,035; 1,0	13,20	2,02
0,225	-6,18	-11,42	1,14	0,77; 0,035; 1,01	14,71	2,05
0,25	-5,69	22,41	1,13	0,71; 0,04; 0,99	14,05	2,02
0,275	-5,87	-31,81	1,13	0,69; 0,035; 1,01	14,20	2,05
0,3	-5,67	-1,42	1,13	0,74; 0,028; 1,03	14,58	2,08

Tab. A.4.: Übersicht der rheologischen Parameter für die unterschiedlichen Konzentrationen an Sodazusatz bezüglich des Rohstoffes Kick2 nach der neuartigen Auswertung des Sprungversuches.

Kick2 c_{Soda} in m%	Hoch- scher- bereich	Wieder- aufbau- bereich	$t _{\eta_{max}}$ in s	η_{max} in Pas	$t _{\eta_{wechsel}}$ in s	t der Bedin- gung P in s	MW(η) 660- 2040 s in Pas	c_{Soda} optimal in m%
0	rheopex	rheopex	864	13,28	1152	-	11,66	-
0,05	rheopex	rheopex	1020	6,76	1680	-	6,60	0,15 [*]
0,075	rheopex	rheopex	1074	5,91	1488	-	5,72	0,125 ^{**}
0,1	rheopex	rheopex	1482	3,87	2022	-	3,63	
0,125	rheopex	rheopex	1482	3,54	1950	-	3,37	
0,15	rheopex	thixotrop	-	3,86	-	-	3,65	
0,175	rheopex	thixotrop	-	3,92	-	-	3,69	
0,2	rheopex	thixotrop	-	4,31	-	-	4,05	
0,225	rheopex	thixotrop	-	5,06	-	-	4,6	
0,25	rheopex	thixotrop	-	4,64	-	-	4,32	
0,275	rheopex	thixotrop	-	4,78	-	-	4,44	
0,3	rheopex	thixotrop	-	4,81	-	-	4,51	

^{*} Dieser Wert wurde durch Entfernung der Thixotropiebedingung in der Hochscherphase erzeugt.

^{**} Dieser Wert wurde durch Entfernung aller Thixotropie- und Linearitätsbedingungen erzeugt.

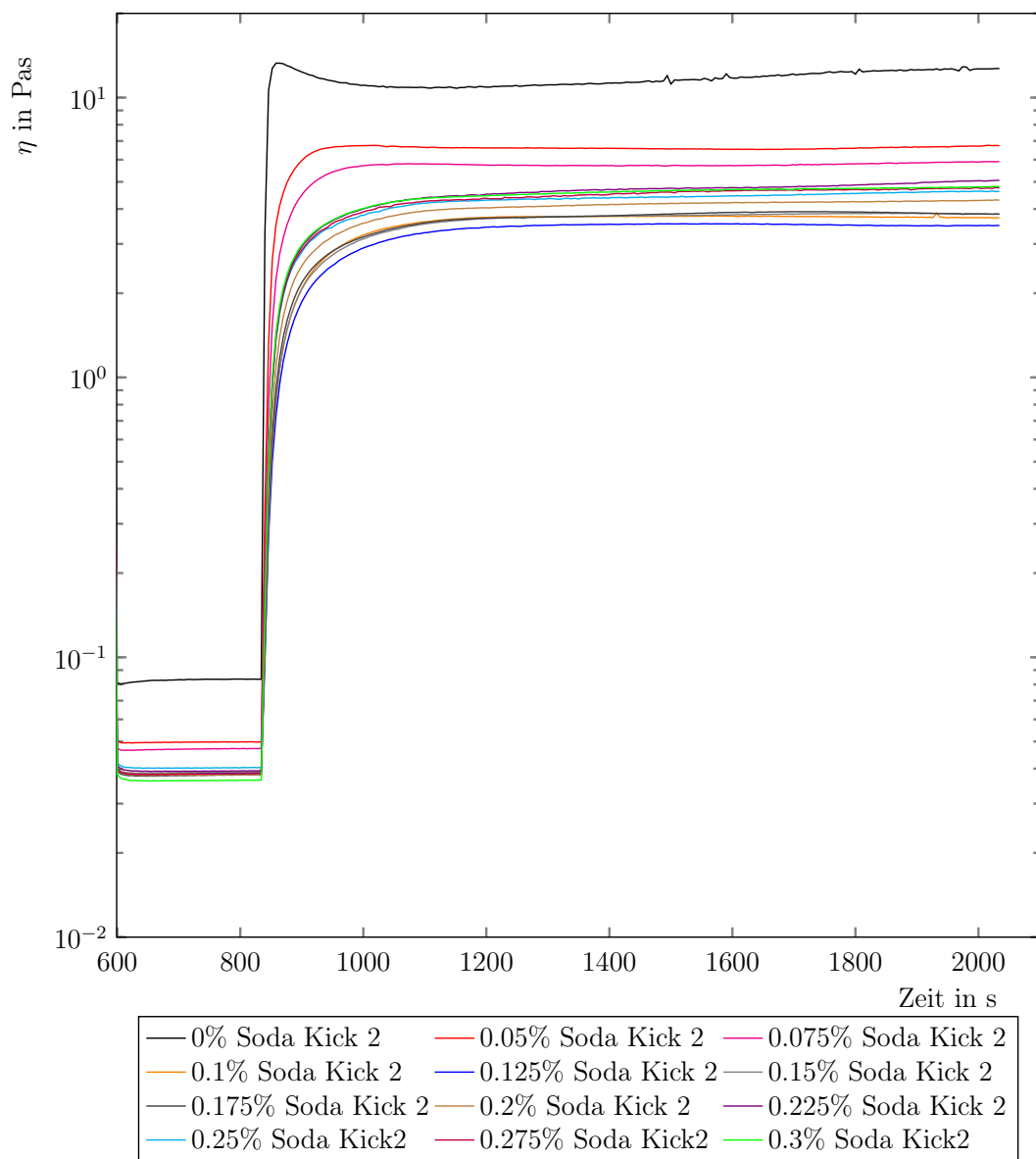


Abb. A.4.: Darstellung des Sprungversuches der unterschiedlichen Verflüssigungsstufen des Rohstoffes Kick2.

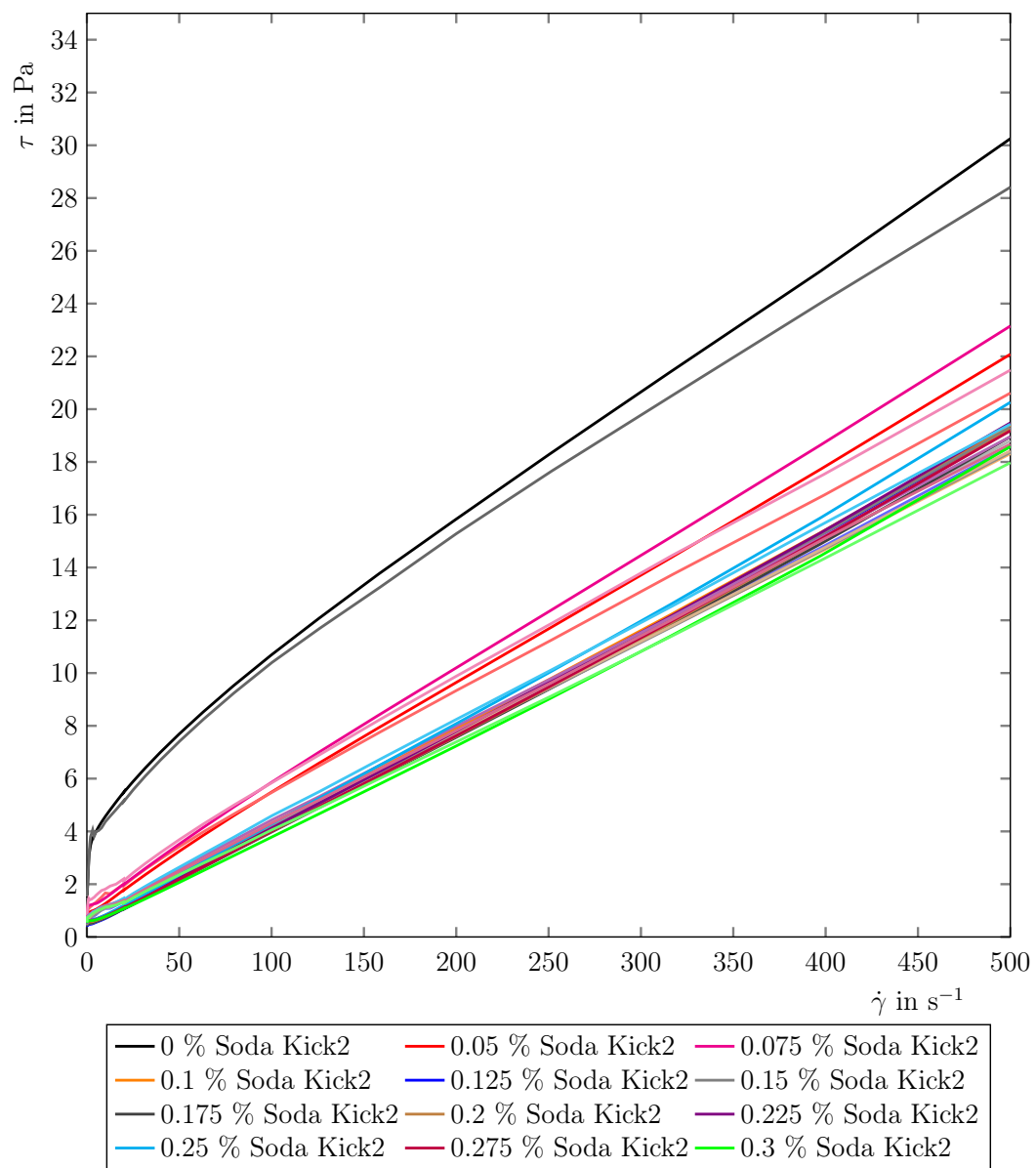


Abb. A.5.: Darstellung der Scherratenrampe der unterschiedlichen Verflüssigungsstufen des Rohstoffes Kick2. Dargestellt sind die Verflüssigungsstufen aus Tabelle A.3.

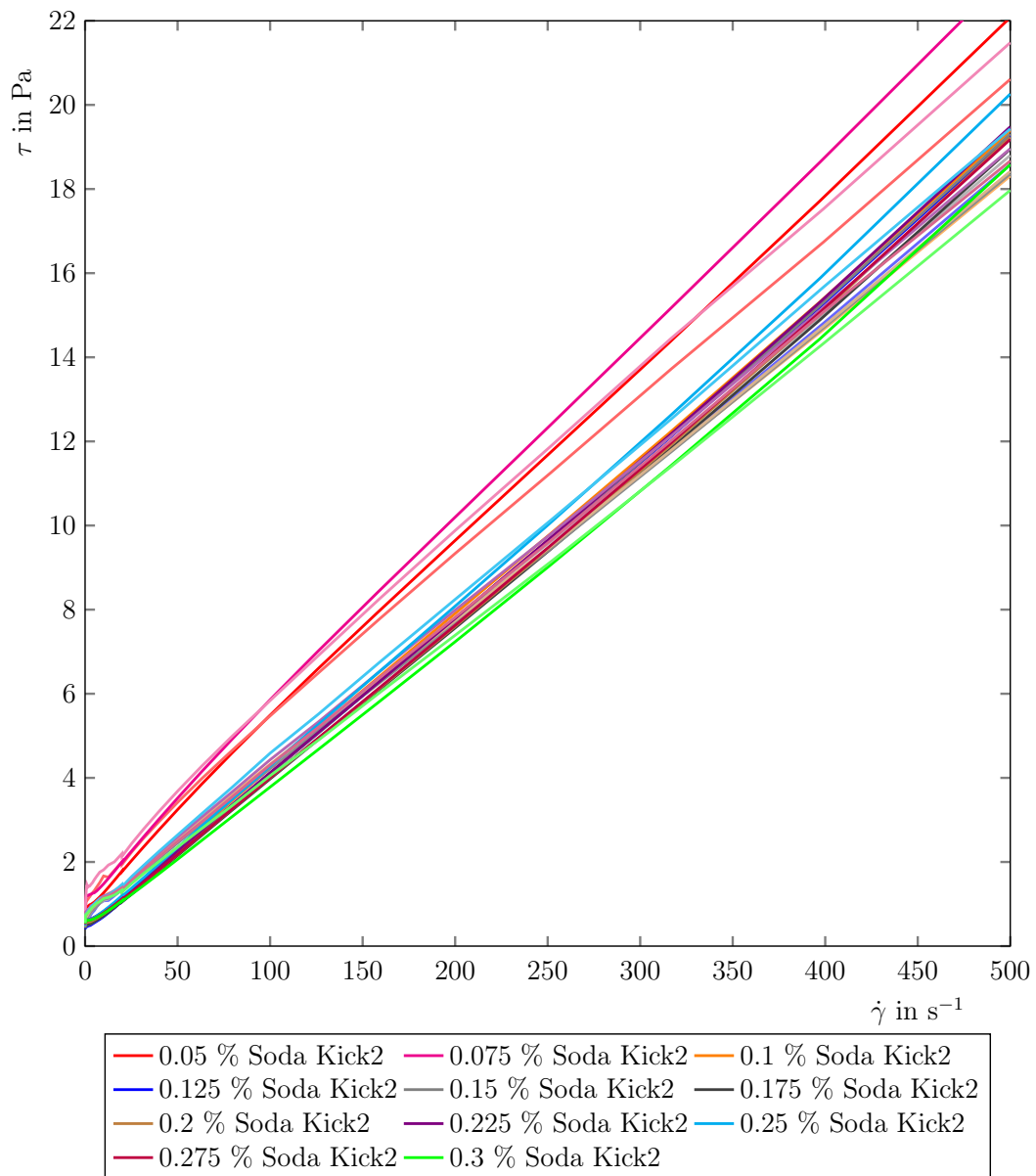


Abb. A.6.: Darstellung der Scherratenrampe der unterschiedlichen Verflüssigungsstufen des Rohstoffes Kick2. Dargestellt sind die Verflüssigungsstufen ≤ 22 Pa aus Tabelle A.3.

Tab. A.5.: Übersicht der rheologischen Parameter für die unterschiedlichen Konzentrationen an Sodazusatz für den Rohstoff K2.

K2 c_{Soda} in m%	Fläche zwischen $0,1-20\text{ s}^{-1}$ in Pa s^{-1}	Fläche zwischen $20-500\text{ s}^{-1}$ in Pa s^{-1}	n nach KRO- MER	HERSCHEL- BULKLEY- Parameter τ_0 in Pa; k; n	TI in mPa	SWI
0	4,04	310,12	3,38	-294; 285; 0,06	242,19	2,04
0,05	15,12	267,64	3,12	13,15; 0,3; 0,76	109,22	2,28
0,075	8,16	164,13	2,62	8,66; 0,17; 0,82	82,80	2,32
0,1	1,94	-205,48	2,43	6,81; 0,11; 0,86	68,51	2,33
0,125	4,56	36,26	2,42	6,7; 0,126; 0,85	64,15	2,31
0,15	5,45	47,34	2,46	6,78; 0,129; 0,84	61,91	2,29
0,175	1,25	25,40	2,18	5,04; 0,061; 0,93	53,60	2,36
0,2	-4,43	-110,36	1,96	3,83; 0,034; 1	45,05	2,40
0,225	-6,08	-97,96	1,80	3,17; 0,024; 1,05	40,74	2,42
0,25	-7,51	-107,61	1,70	2,89; 0,02; 1,08	38,09	2,43
0,275	-7,63	-129,39	1,85	2,98; 0,021; 1,07	35,56	2,40
0,3	-7,67	-94,04	1,65	2,76; 0,017; 1,1	34,36	2,40
0,325	-7,69	-79,72	1,69	2,92; 0,018; 1,09	35,70	2,42

Tab. A.6.: Übersicht der rheologischen Parameter für die unterschiedlichen Konzentrationen an Sodazusatz bezüglich des Rohstoffes K2 nach der neuartigen Auswertung des Sprungversuches.

K2 c_{Soda} in m%	Hoch- scher- bereich	Wieder- aufbau- bereich	$t _{\eta_{max}}$ in s	η_{max} in Pas	$t _{\eta_{wechsel}}$ in s	t der Bedin- gung P in s	MW(η) 660- 2040 s in Pas	c_{Soda} optimal in m%
0	rheopex	rheopex	840	131,3	1662	-	70,92	-
0,05	rheopex	rheopex	852	44,75	1734	-	31,46	0,3 [*]
0,075	rheopex	rheopex	858	31,94	1566	-	23,91	0,3 ^{**}
0,1	rheopex	rheopex	870	23,95	1602	-	20,14	
0,125	rheopex	rheopex	864	24,13	1740	-	18,74	
0,15	rheopex	rheopex	846	26,15	1722	-	18,11	
0,175	rheopex	rheopex	876	17,92	1632	-	15,94	
0,2	rheopex	rheopex	912	13,93	1572	-	13,54	
0,225	rheopex	rheopex	996	12,34	1344	-	12,29	
0,25	rheopex	thixotrop	-	11,84	-	-	11,49	
0,275	rheopex	rheopex	1032	10,76	1506	-	10,69	
0,3	rheopex	thixotrop	-	10,85	-	-	10,45	
0,325	rheopex	thixotrop	-	11,3	-	-	10,87	

* Dieser Wert wurde durch Entfernung der Thixotropiebedingung in der Hochscherphase erzeugt.

** Dieser Wert wurde durch Entfernung aller Thixotropie- und Linearitätsbedingungen erzeugt.

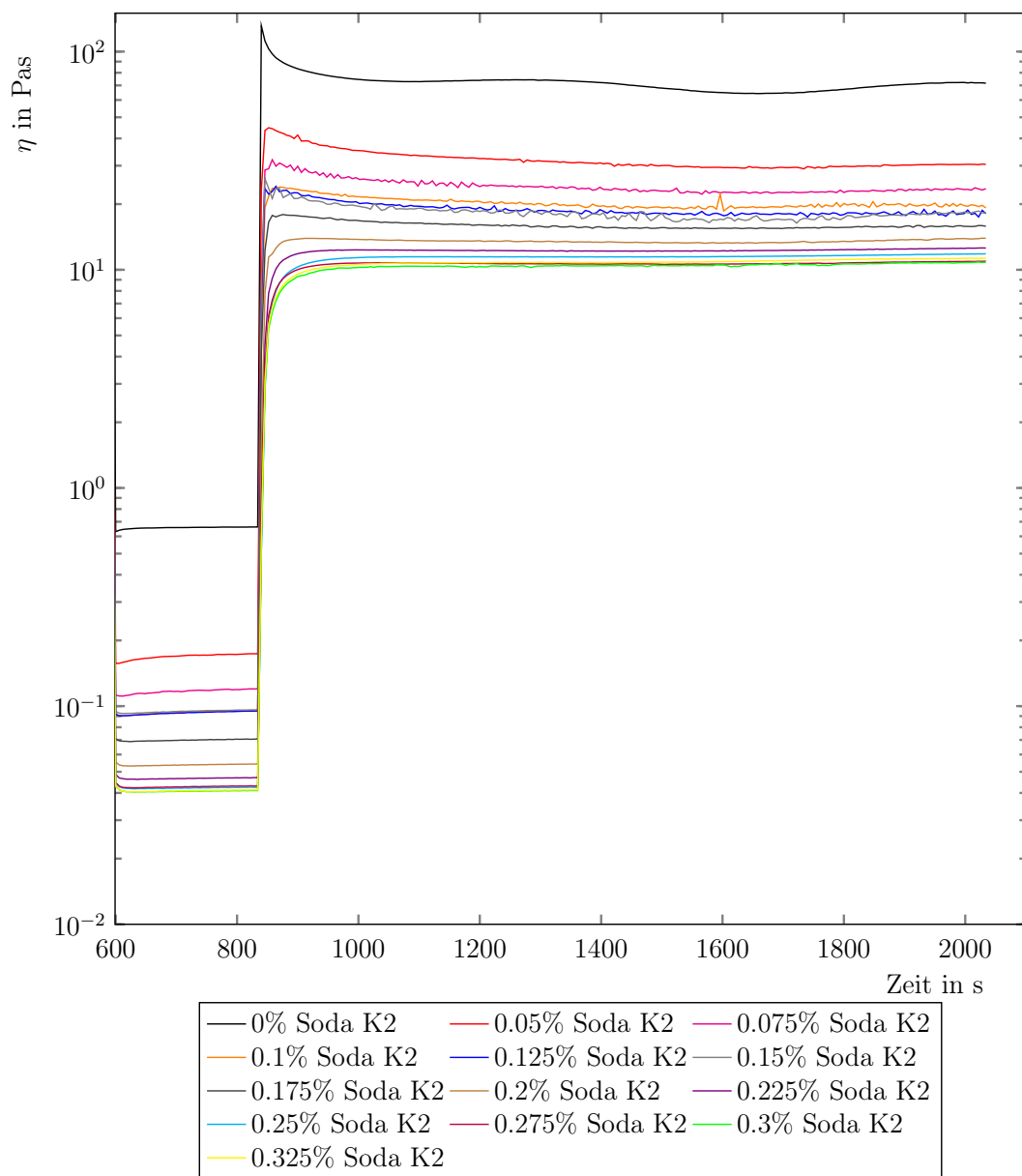


Abb. A.7.: Darstellung des Sprungversuches der unterschiedlichen Verflüssigungsstufen des Rohstoffes K2.

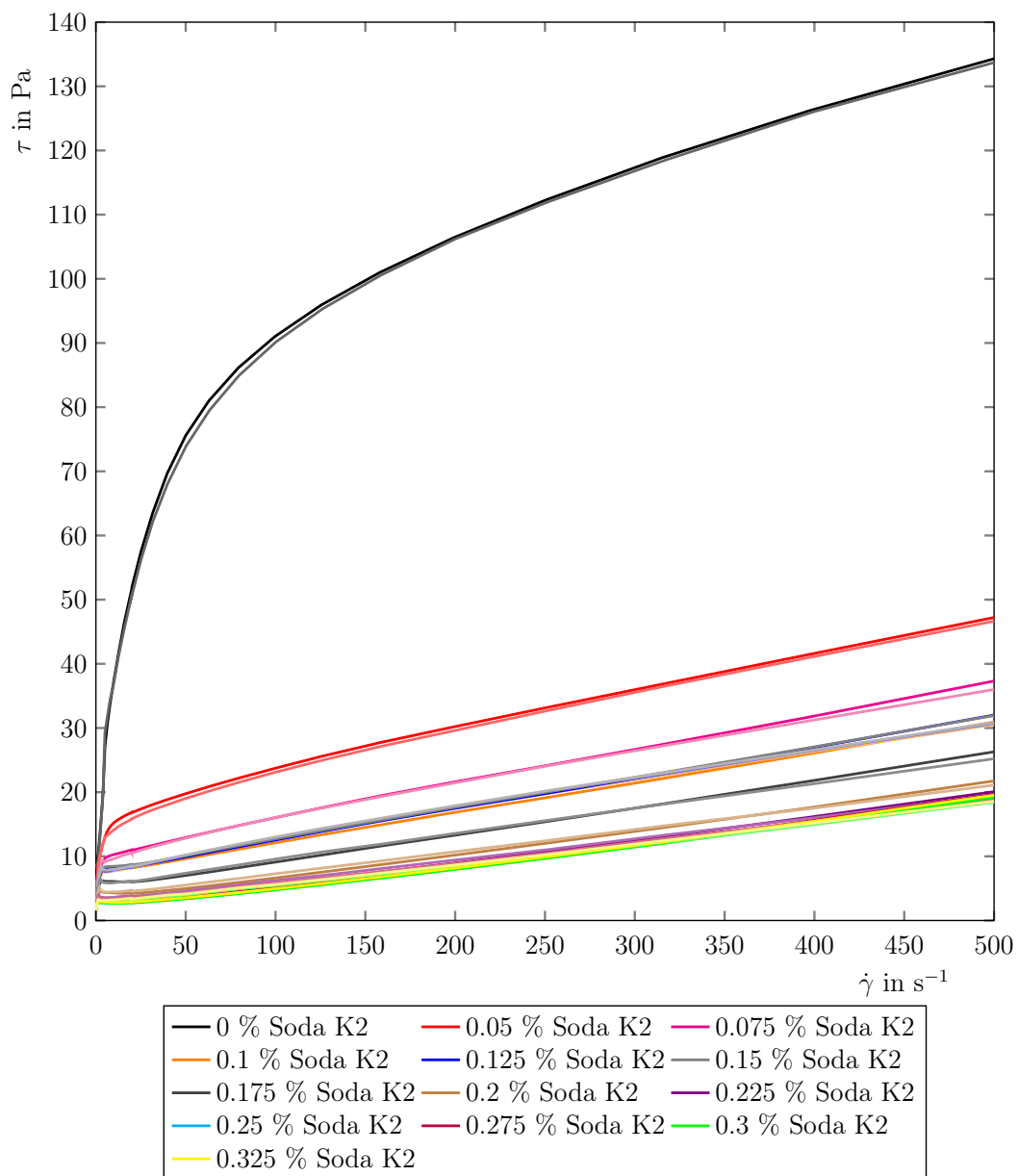


Abb. A.8.: Darstellung der Scherratenrampe der unterschiedlichen Verflüssigungsstufen des Rohstoffes K2. Dargestellt sind die Verflüssigungsstufen aus Tabelle A.5.

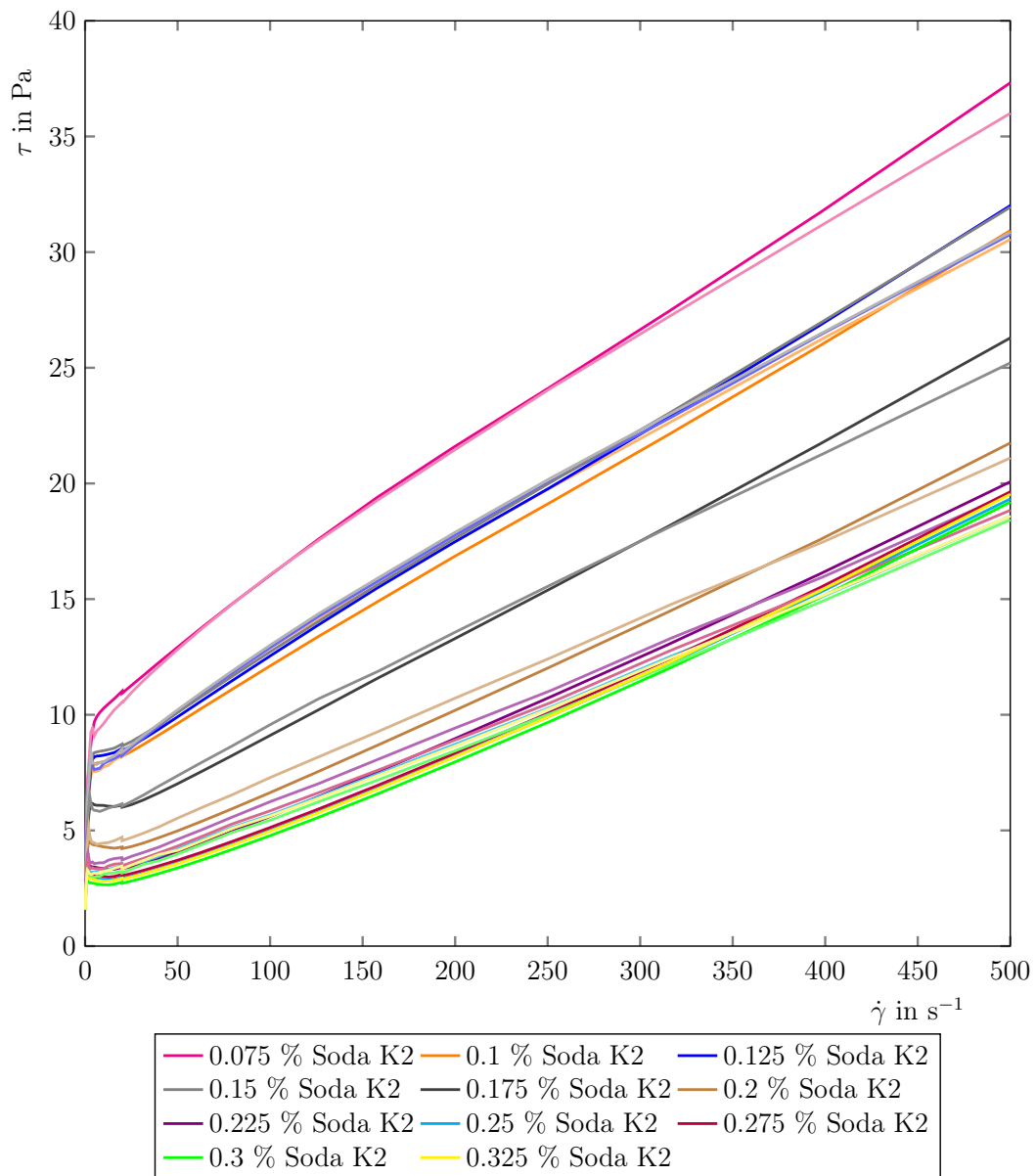


Abb. A.9.: Darstellung der Scherratenrampe der unterschiedlichen Verflüssigungsstufen des Rohstoffes K2. Dargestellt sind die Verflüssigungsstufen $\leq 40 \text{ Pa}$ aus Tabelle A.5.

Tab. A.7.: Übersicht der rheologischen Parameter für die unterschiedlichen Konzentrationen an Sodazusatz für den Rohstoff K11.

K11 c_{Soda} in m%	Fläche zwischen $0,1-20\text{ s}^{-1}$ in Pa s^{-1}	Fläche zwischen $20-500\text{ s}^{-1}$ in Pa s^{-1}	n nach KRO- MER	HERSCHEL- BULKLEY- Parameter τ_0 in Pa; k; n	TI in mPa	SWI
0	12,42	730,21	3,80	16,73; 1,57; 0,51	91,54	2,05
0,05	5,87	175,91	2,68	8,62; 0,25; 0,72	73,79	2,29
0,075	7,94	96,19	2,58	8,15; 0,15; 0,78	69,67	2,33
0,1	10,46	-37,30	2,77	8,4; 0,107; 0,81	67,42	2,34
0,125	15,18	76,93	2,87	8,71; 0,087; 0,84	70,86	2,37
0,15	13,84	55,27	2,80	8,42; 0,053; 0,91	72,69	2,42
0,175	12,64	-13,10	3,03	8,78; 0,045; 0,92	68,49	2,39
0,2	5,19	-123,12	2,79	7,5; 0,027; 0,99	64,17	2,44
0,225	-6,28	-122,20	1,81	3,65; 0,01; 1,1	48,84	2,60
0,25	-7,76	-160,46	2,26	3,33; 0,005; 1,21	40,56	2,58
0,275	-8,29	-171,60	2,18	3,29; 0,005; 1,2	41,59	2,59
0,3	-7,55	-185,57	2,08	2,99; 0,006; 1,18	39,03	2,57

Tab. A.8.: Übersicht der rheologischen Parameter für die unterschiedlichen Konzentrationen an Sodazusatz bezüglich des Rohstoffes K11 nach der neuartigen Auswertung des Sprungversuches.

K11 c_{Soda} in m%	Hoch- scher- bereich	Wieder- aufbau- bereich	$t _{\eta_{max}}$ in s	η_{max} in Pas	$t _{\eta_{wechsel}}$ in s	t der Bedin- gung P in s	MW(η) 660- 2040 s in Pas	c_{Soda} optimal in m%
0	rheopex	rheopex	846	64,8	1566	-	26,01	-
0,05	rheopex	rheopex	852	37,46	1560	-	21,92	0,3 [*]
0,075	rheopex	rheopex	858	33,92	1602	-	20,41	0,3 ^{**}
0,1	rheopex	rheopex	846	36,67	1578	-	20,31	
0,125	rheopex	rheopex	852	35,22	1632	-	20,01	
0,15	rheopex	rheopex	846	34,3	1326	-	21,57	
0,175	rheopex	rheopex	852	49,03	1650	-	19,34	
0,2	rheopex	rheopex	846	53,74	1758	-	18,74	
0,225	rheopex	rheopex	1236	15,12	1518	-	14,64	
0,25	rheopex	thixotrop	-	12,79	-	-	12,35	
0,275	rheopex	rheopex	1344	13,13	-	-	12,65	
0,3	rheopex	thixotrop	-	12,19	-	-	11,82	

* Dieser Wert wurde durch Entfernung der Thixotropiebedingung in der Hochscherphase erzeugt.

** Dieser Wert wurde durch Entfernung aller Thixotropie- und Linearitätsbedingungen erzeugt.

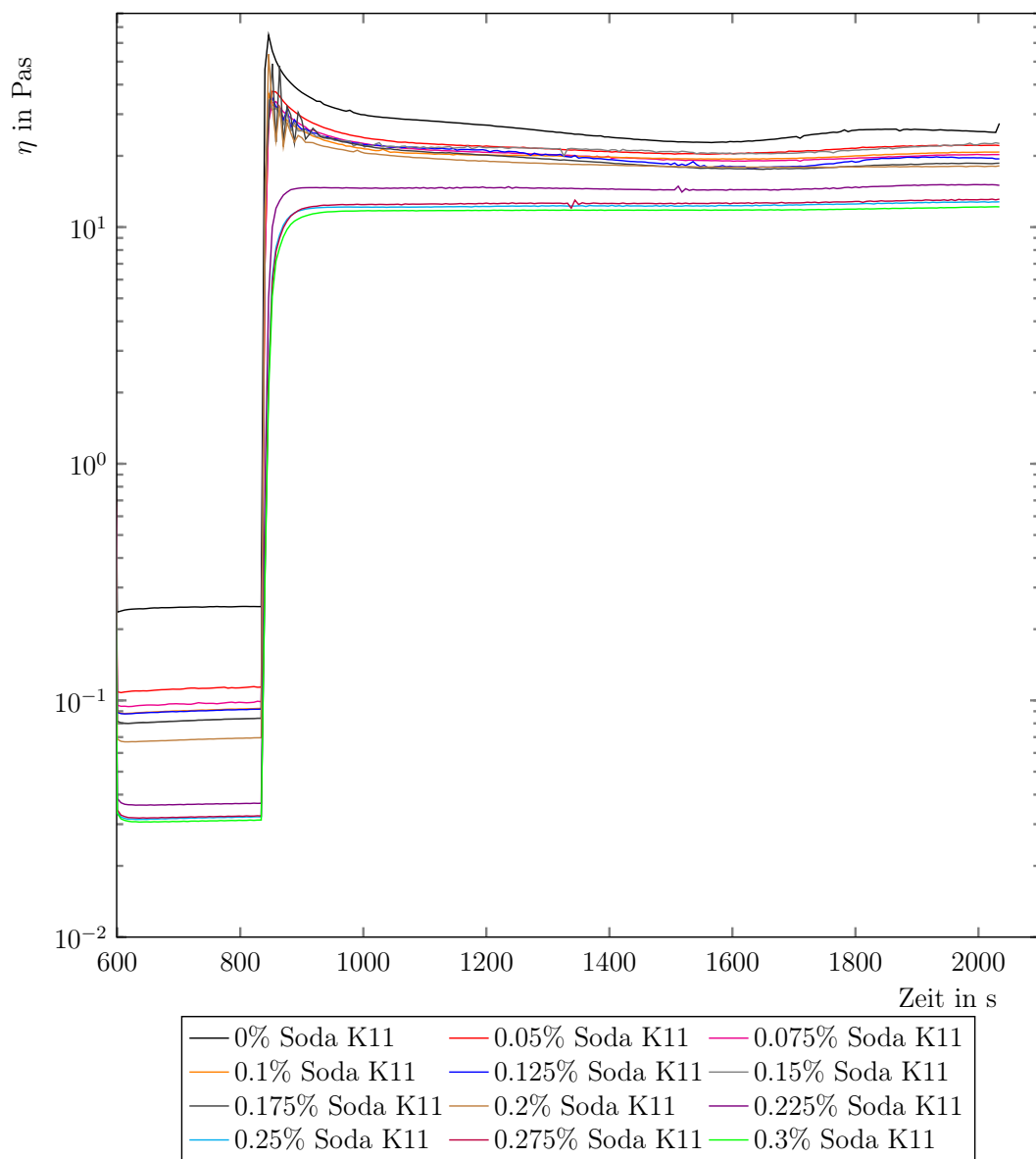


Abb. A.10.: Darstellung des Sprungversuches der unterschiedlichen Verflüssigungsstufen des Rohstoffes K11.

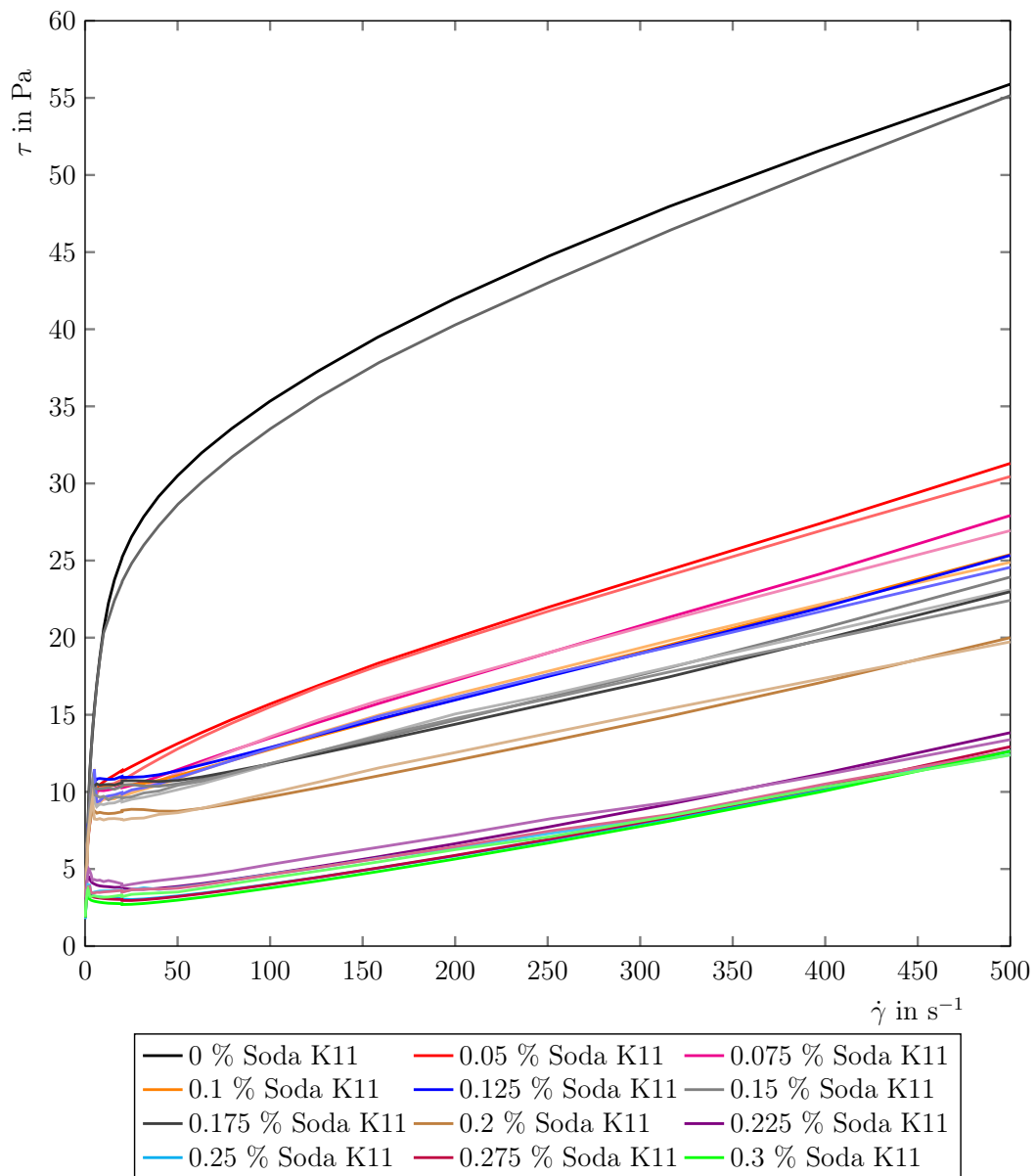


Abb. A.11.: Darstellung der Scherratenrampe der unterschiedlichen Verflüssigungsstufen des Rohstoffes K11. Dargestellt sind die Verflüssigungsstufen aus Tabelle A.7.

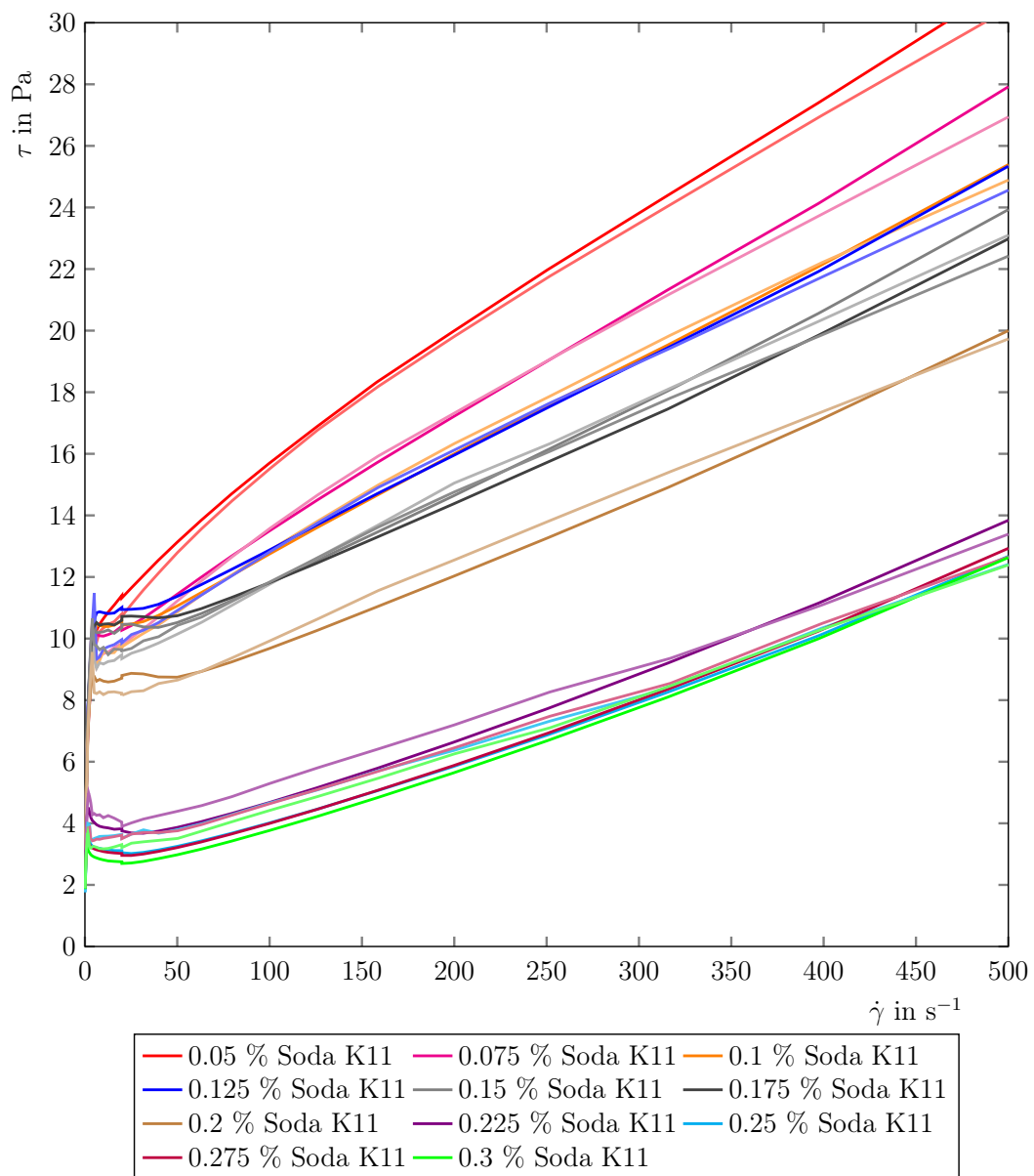


Abb. A.12.: Darstellung der Scherratenrampe der unterschiedlichen Verflüssigungsstufen des Rohstoffes K11. Dargestellt sind die Verflüssigungsstufen ≤ 30 Pa aus Tabelle A.7.

Tab. A.9.: Übersicht der rheologischen Parameter für die unterschiedlichen Konzentrationen an Sodazusatz für den Rohstoff MEKA.

MEKA c_{Soda} in m%	Fläche zwischen $0,1-20\text{ s}^{-1}$ in Pa s^{-1}	Fläche zwischen $20-500\text{ s}^{-1}$ in Pa s^{-1}	n nach KRO- MER	HERSCHEL- BULKLEY- Parameter τ_0 in Pa; k; n	TI in mPa	SWI
0	138,29	8476,63	4,74	85,5; 18,7; 0,38	2525,24	2,73
0,05	220,86	3924,80	4,58	48,36; 10,95; 0,42	742,51	2,37
0,075	233,85	4173,39	4,32	39,91; 8,09; 0,45	545,65	2,31
0,1	199,69	2100,73	4,12	38,03; 4,77; 0,51	397,71	2,24
0,125	163,71	1781,85	3,85	33,41; 3,2; 0,55	253,54	2,13
0,15	23,10	-127,08	3,03	18,47; 0,72; 0,7	206,47	2,35
0,175	-22,34	-1444,78	1,94	7,43; 0,033; 1,05	62,62	2,40
0,2	-19,12	-593,36	1,21	2,16; 0,001; 1,44	11,86	2,24
0,225	-12,40	-322,95	1,09	0,97; 0,003; 1,26	2,88	1,75
0,25	-6,68	-217,14	1,00	0,67; 0,003; 1,26	0,42	1,00
0,275	-4,86	-163,14	0,95	0,49; 0,004; 1,22	0,19	0,73
0,3	-2,80	-97,87	0,94	0,38; 0,004; 1,23	0,13	0,59
0,35	-1,50	-88,73	0,95	0,29; 0,004; 1,21	0,13	0,59
0,4	-1,05	-46,68	0,95	0,26; 0,004; 1,21	0,12	0,56
0,45	-1,29	-90,67	0,95	0,28; 0,005; 1,21	0,15	0,62
0,5	-1,18	-53,44	0,96	0,27; 0,005; 1,19	0,20	0,74
0,55	-1,53	-77,78	0,96	0,3; 0,005; 1,19	0,25	0,81
0,6	-2,06	-86,26	0,97	0,34; 0,005; 1,19	0,36	0,94

Tab. A.10.: Übersicht der rheologischen Parameter für die unterschiedlichen Konzentrationen an Sodazusatz bezüglich des Rohstoffes MEKA nach der neuartigen Auswertung des Sprungversuches.

MEKA c_{Soda} in m%	Hoch- scher- bereich	Wieder- aufbau- bereich	$t _{\eta_{max}}$ in s	η_{max} in Pas	$t _{\eta_{wechsel}}$ in s	t der Bedin- gung P in s	MW(η) 660- 2040 s in Pas	c_{Soda} optimal in m%
0	rheopex	rheopex	972	791,6	1578	-	701	0,4
0,05	rheopex	rheopex	840	356	1614	-	218	0,4 [*]
0,075	rheopex	rheopex	840	250,7	1716	-	160	0,4 ^{**}
0,1	rheopex	rheopex	846	196,3	1782	-	118	
0,125	rheopex	rheopex	846	150,5	1116	-	94	
0,15	rheopex	rheopex	900	120,5	1650	-	59	
0,175	rheopex	thixotrop	-	21,65	-	-	19,5	
0,2	rheopex	thixotrop	-	6,245	-	-	4,55	
0,225	thixotrop	thixotrop	-	3,19	-	-	1,92	
0,25	thixotrop	thixotrop	-	1,28	-	< 30	0,54	
0,275	thixotrop	thixotrop	-	0,4	-	< 60	0,171	
0,3	thixotrop	thixotrop	-	0,17	-	< 60	0,089	
0,35	thixotrop	thixotrop	-	0,11	-	< 60	0,071	
0,4	thixotrop	thixotrop	-	0,08	-	< 60	0,056	
0,45	thixotrop	thixotrop	-	0,1	-	< 60	0,071	
0,5	thixotrop	thixotrop	-	0,11	-	< 60	0,082	
0,55	thixotrop	thixotrop	-	0,15	-	< 60	0,111	
0,6	thixotrop	thixotrop	-	0,25	-	< 60	0,166	

* Dieser Wert wurde durch Entfernung der Thixotropiebedingung in der Hochscherphase erzeugt.

** Dieser Wert wurde durch Entfernung aller Thixotropie- und Linearitätsbedingungen erzeugt.

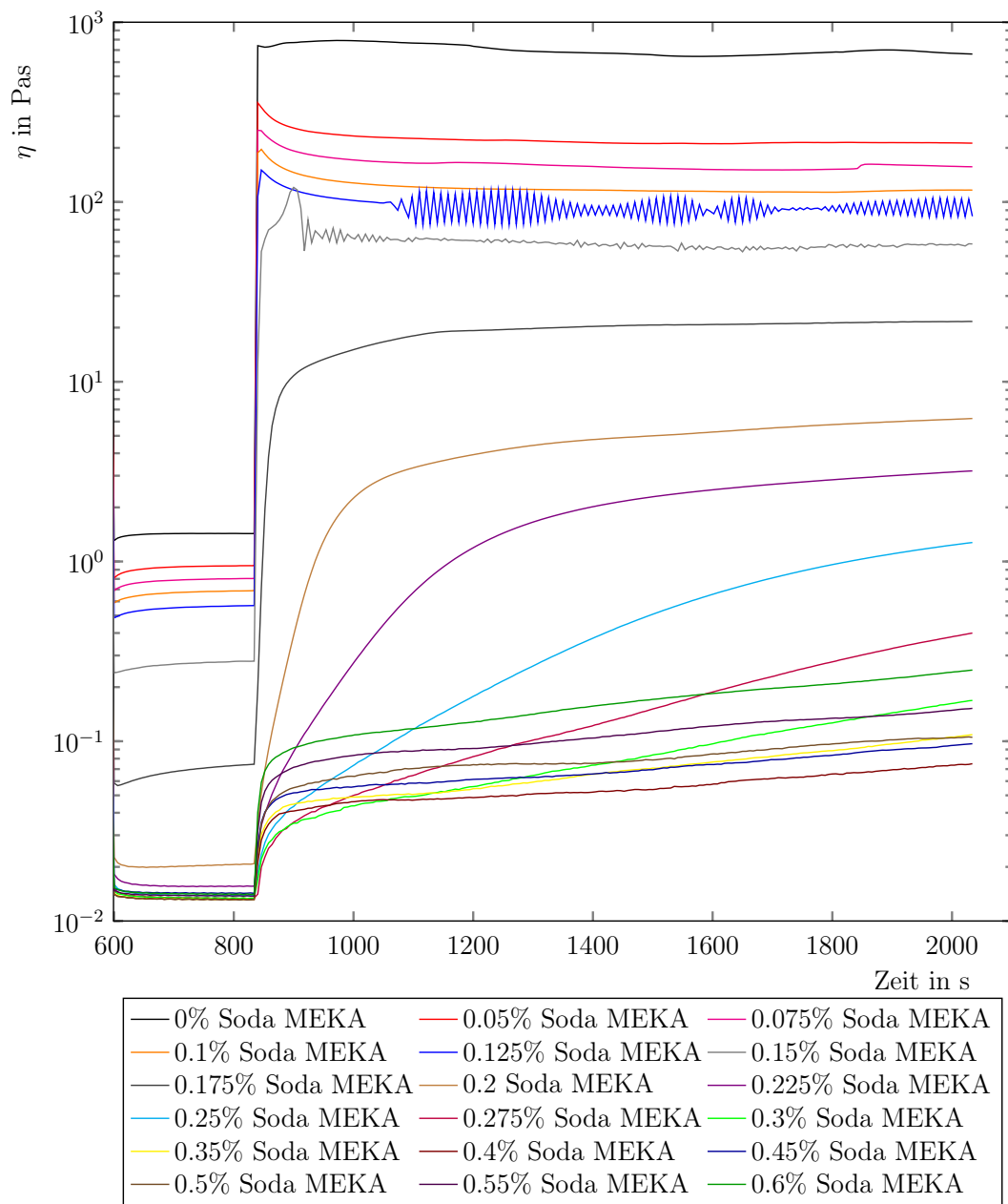


Abb. A.13.: Darstellung des Sprungversuches der unterschiedlichen Verflüssigungsstufen des Rohstoffes MEKA.

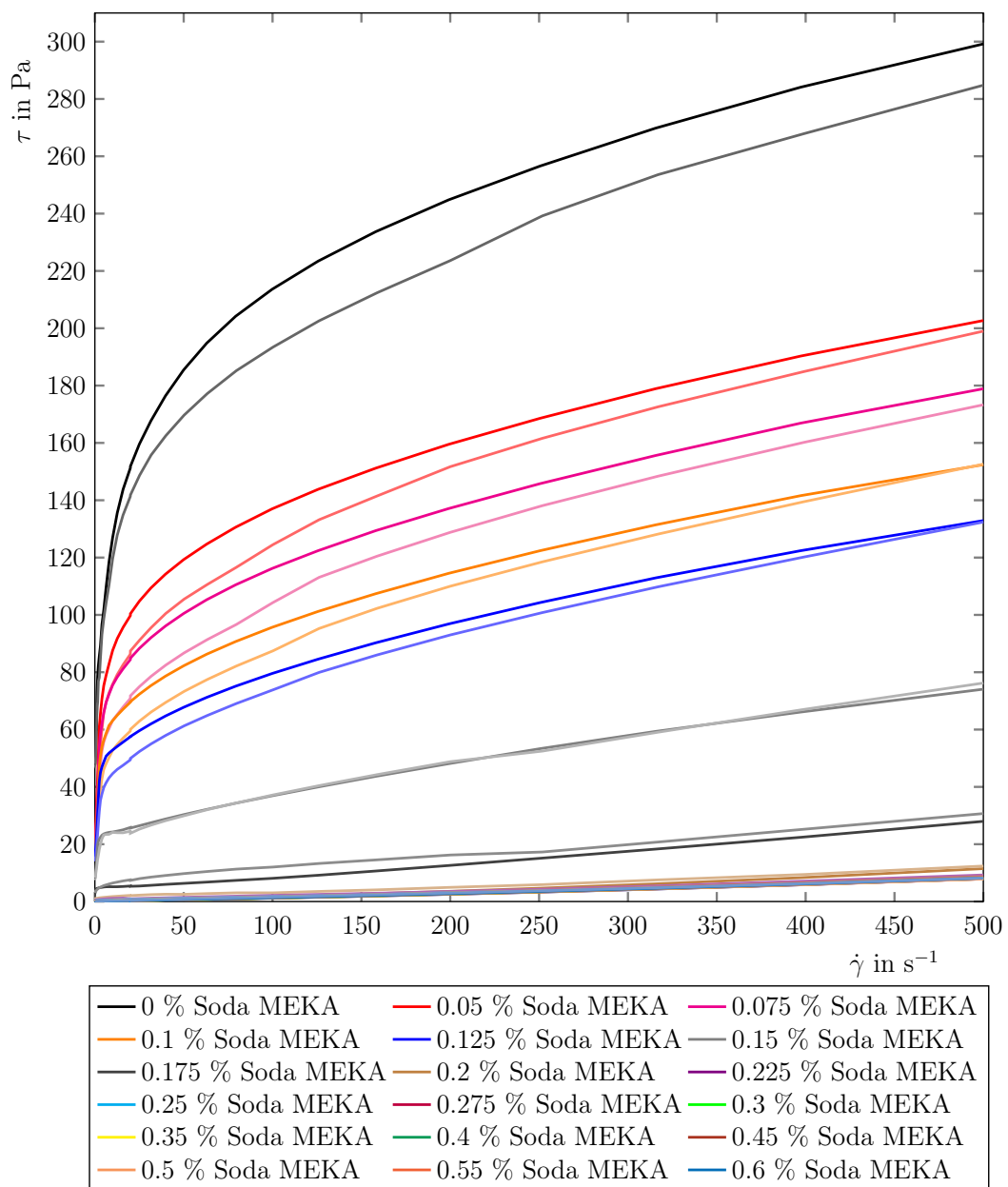


Abb. A.14.: Darstellung der Scherratenrampe der unterschiedlichen Verflüssigungsstufen des Rohstoffes MEKA. Dargestellt sind die Verflüssigungsstufen aus Tabelle A.9.

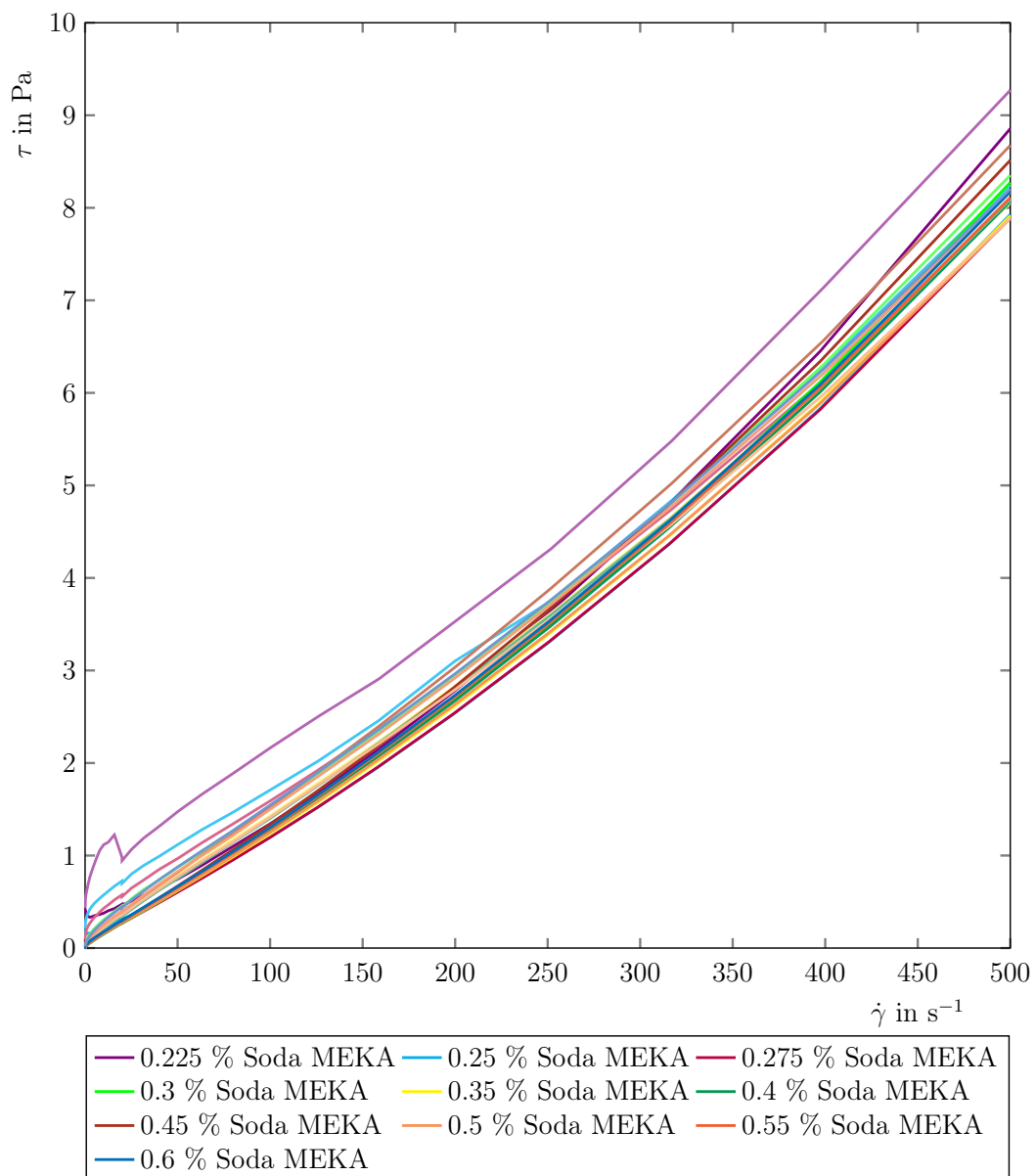


Abb. A.15.: Darstellung der Scherratenrampe der unterschiedlichen Verflüssigungsstufen des Rohstoffes MEKA. Dargestellt sind die Verflüssigungsstufen ≤ 10 Pa aus Tabelle A.9.

Tab. A.11.: Übersicht der rheologischen Parameter für die unterschiedlichen Konzentrationen an Sodazusatz für den Rohstoff BZ.

BZ c_{Soda} in m%	Fläche zwischen $0,1-20\text{ s}^{-1}$ in Pa s^{-1}	Fläche zwischen $20-500\text{ s}^{-1}$ in Pa s^{-1}	n nach KRO- MER	HERSCHEL- BULKLEY- Parameter τ_0 in Pa; k; n	TI in mPa	SWI
0	274,56	4144,08	4,97	44,13; 44,1; 0,28	1528,94	2,48
0,05	134,41	720,71	4,26	47,64; 11,3; 0,43	703,43	2,34
0,075	145,17	1089,20	3,93	40,94; 8,6; 0,46	558,17	2,30
0,1	111,24	773,02	3,60	31,99; 5,78; 0,49	382,40	2,23
0,125	87,27	911,60	3,27	27,41; 3,82; 0,54	323,43	2,24
0,15	9,05	-108,57	2,72	18,62; 1,4; 0,65	221,78	2,27
0,175	-31,20	-1511,41	1,60	6,28; 0,02; 1,14	33,61	2,18
0,2	-19,85	-757,14	1,15	2,4; 0,001; 1,46	11,92	2,15
0,225	-11,49	-268,49	1,05	0,98; 0,002; 1,34	2,38	1,67
0,25	-7,90	-235,08	1,02	0,83; 0,002; 1,32	1,20	1,40
0,275	-4,60	-159,40	0,94	0,50; 0,003; 1,26	0,25	0,82
0,3	-2,25	-95,91	0,96	0,38; 0,003; 1,24	0,48	1,07
0,35	-2,07	-79,54	0,98	0,4; 0,004; 1,21	0,35	0,92
0,4	-1,37	-68,58	0,98	0,32; 0,005; 1,2	0,52	1,08
0,45	-1,13	-24,59	0,97	0,31; 0,005; 1,2	0,30	0,83
0,5	-1,20	-68,63	0,98	0,3; 0,005; 1,19	0,27	0,81
0,55	-1,31	-78,31	0,97	0,31; 0,005; 1,2	0,32	0,87
0,6	-1,93	-89,62	0,98	0,38; 0,005; 1,2	0,52	1,04

Tab. A.12.: Übersicht der rheologischen Parameter für die unterschiedlichen Konzentrationen an Sodazusatz bezüglich des Rohstoffes BZ nach der neuartigen Auswertung des Sprungversuches.

BZ c_{Soda} in m%	Hoch- scher- bereich	Wieder- aufbau- bereich	$t _{\eta_{max}}$ in s	η_{max} in Pas	$t _{\eta_{wechsel}}$ in s	t der Bedin- gung P in s	MW(η) 660- 2040 s in Pas	c_{Soda} optimal in m%
0	rheopex	rheopex	840	727,1	1962	-	455	0,5
0,05	rheopex	rheopex	846	330	1866	-	208	0,5 [*]
0,075	rheopex	rheopex	846	260	1962	-	163	0,5 ^{**}
0,1	rheopex	rheopex	846	176,9	-	-	110	
0,125	rheopex	rheopex	852	135,3	2004	-	93	
0,15	rheopex	rheopex	876	80,65	-	-	62,9	
0,175	rheopex	thixotrop	-	14,45	-	-	12,1	
0,2	rheopex	thixotrop	-	6,17	-	-	4,55	
0,225	thixotrop	thixotrop	-	2,82	-	< 60	1,67	
0,25	thixotrop	thixotrop	-	1,94	-	< 90	1,01	
0,275	thixotrop	thixotrop	-	0,38	-	< 60	0,177	
0,3	thixotrop	thixotrop	-	0,25	-	< 60	0,184	
0,35	thixotrop	thixotrop	-	0,2	-	< 90	0,144	
0,4	thixotrop	thixotrop	-	0,22	-	< 60	0,183	
0,45	thixotrop	thixotrop	-	0,15	-	< 60	0,12	
0,5	thixotrop	thixotrop	-	0,13	-	< 60	0,107	
0,55	thixotrop	thixotrop	-	0,17	-	< 60	0,132	
0,6	thixotrop	thixotrop	-	0,3	-	< 60	0,218	

* Dieser Wert wurde durch Entfernung der Thixotropiebedingung in der Hochscherphase erzeugt.

** Dieser Wert wurde durch Entfernung aller Thixotropie- und Linearitätsbedingungen erzeugt.

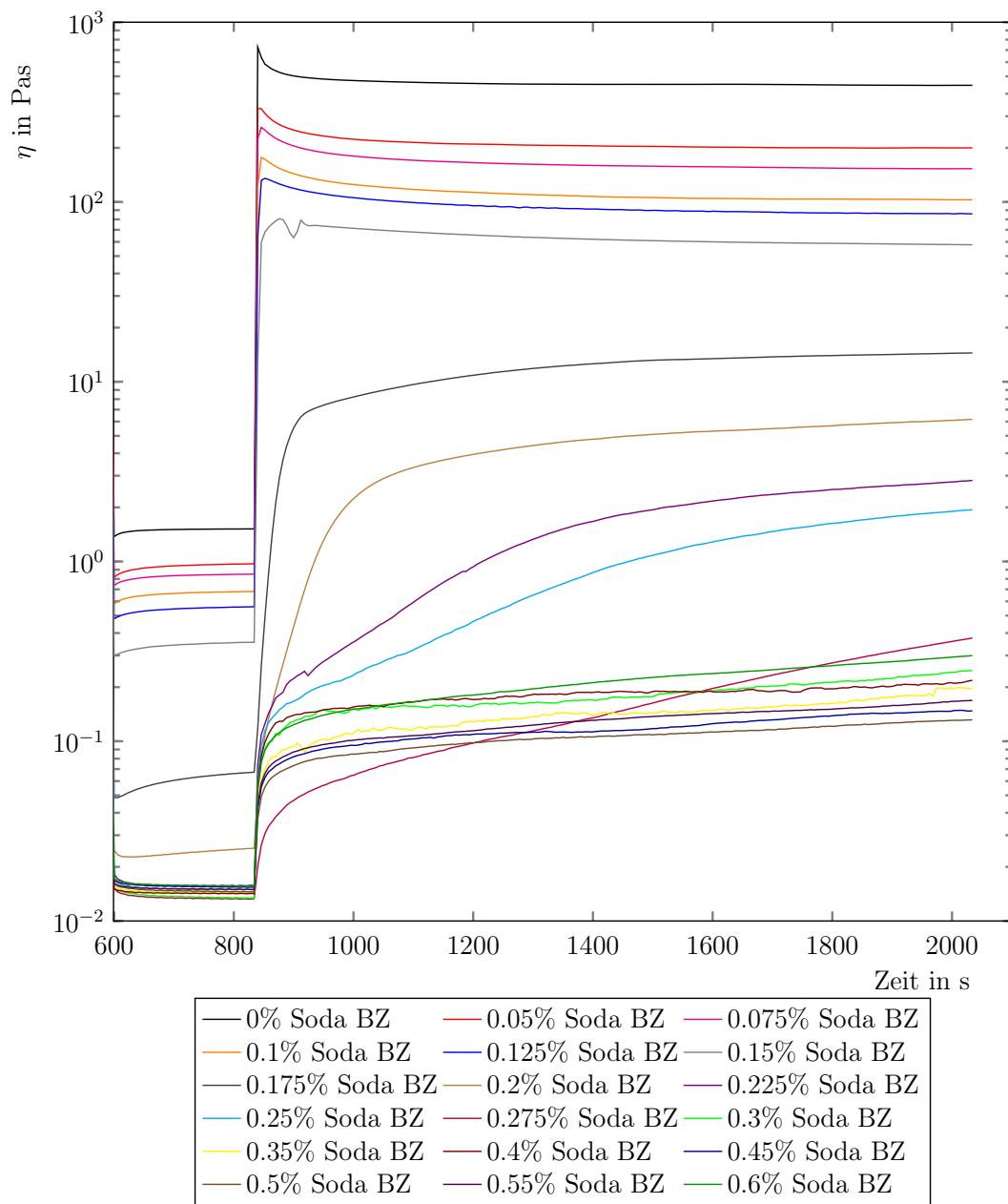


Abb. A.16.: Darstellung des Sprungversuches der unterschiedlichen Verflüssigungsstufen des Rohstoffes BZ.

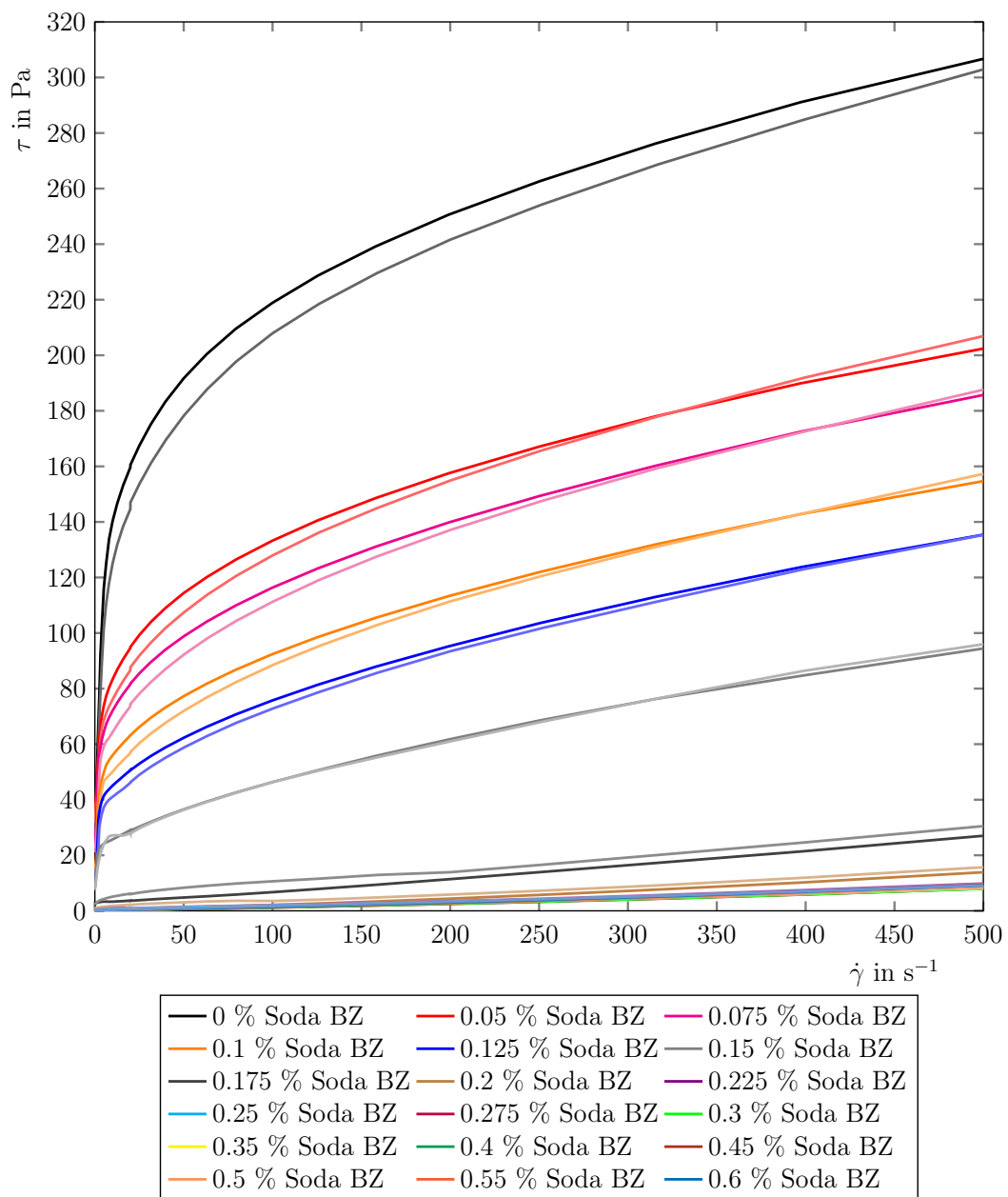


Abb. A.17.: Darstellung der Scherratenrampe der unterschiedlichen Verflüssigungsstufen des Rohstoffes BZ. Dargestellt sind die Verflüssigungsstufen aus Tabelle A.11.

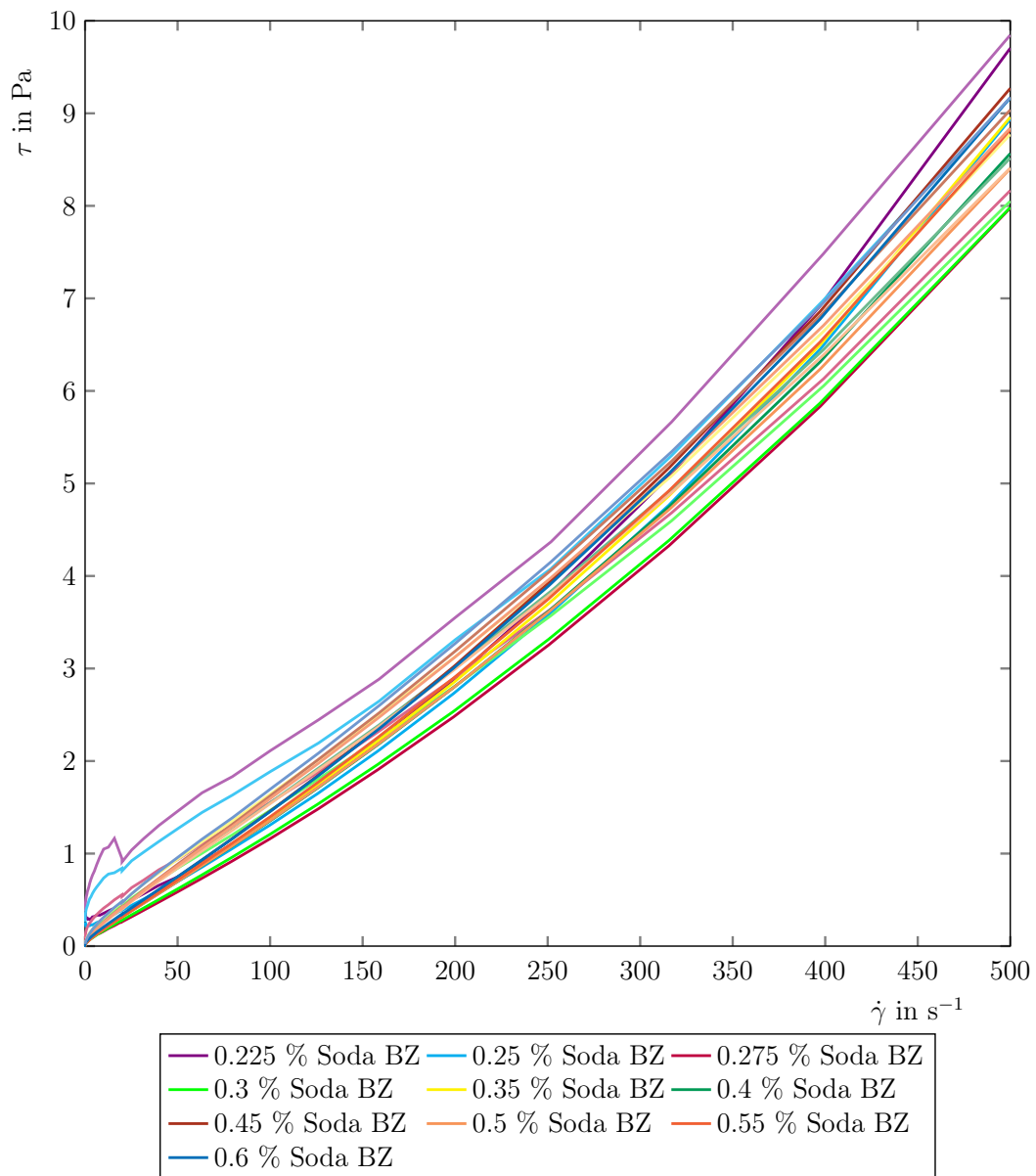


Abb. A.18.: Darstellung der Scherratenrampe der unterschiedlichen Verflüssigungsstufen des Rohstoffes BZ. Dargestellt sind die Verflüssigungsstufen ≤ 10 Pa aus Tabelle A.11.

Tab. A.13.: Übersicht der rheologischen Parameter für die unterschiedlichen Konzentrationen an Sodazusatz für den Rohstoff OKA.

OKA c_{Soda} in m%	Fläche zwischen $0,1-20\text{ s}^{-1}$ in Pa s^{-1}	Fläche zwischen $20-500\text{ s}^{-1}$ in Pa s^{-1}	n nach KRO- MER	HERSCHEL- BULKLEY- Parameter τ_0 in Pa; k; n	TI in mPa	SWI
0	120,19	2383,70	5,64	60,84; 15,4; 0,35	1367,25	2,60
0,05	85,61	508,19	4,51	37,51; 5,38; 0,46	590,27	2,46
0,075	67,85	559,67	4,17	30,84; 3,93; 0,49	497,97	2,47
0,1	34,24	-86,49	3,59	23,3; 2,7; 0,53	350,97	2,41
0,125	9,02	35,63	3,23	19,53; 1,93; 0,56	255,81	2,36
0,15	-2,07	-625,64	2,99	15,63; 1,38; 0,59	194,84	2,32
0,175	-30,27	-1426,74	2,54	13,82; 0,335; 0,76	109,07	2,24
0,2	-20,77	-760,11	1,19	2,47; 0,009; 1,18	9,75	1,92
0,225	-8,76	-290,74	1,05	0,73; 0,002; 1,34	1,90	1,64
0,25	-3,97	-136,88	1,02	0,47; 0,002; 1,29	0,57	1,26
0,275	-2,18	-99,51	0,99	0,31; 0,002; 1,24	0,44	1,20
0,3	-0,92	-57,63	0,98	0,21; 0,003; 1,21	0,42	1,20
0,35	-0,60	-43,95	0,96	0,16; 0,003; 1,2	0,11	0,70
0,4	-0,54	-41,79	0,95	0,15; 0,003; 1,2	0,05	0,44
0,45	-0,52	-53,42	0,96	0,15; 0,003; 1,19	0,30	0,83
0,5	-0,50	-27,87	0,98	0,16; 0,004; 1,17	0,11	0,67
0,55	-0,54	-50,76	0,98	0,17; 0,004; 1,17	0,13	0,71
0,6	-0,84	-50,46	0,99	0,21; 0,004; 1,17	0,52	1,04

Tab. A.14.: Übersicht der rheologischen Parameter für die unterschiedlichen Konzentrationen an Sodazusatz bezüglich des Rohstoffes OKA nach der neuartigen Auswertung des Sprungversuches.

OKA c_{Soda} in m%	Hoch- scher- bereich	Wieder- aufbau- bereich	$t _{\eta_{max}}$ in s	η_{max} in Pas	$t _{\eta_{wechsel}}$ in s	t der Bedin- gung P in s	MW(η) 660- 2040 s in Pas	c_{Soda} optimal in m%
0	rheopex	rheopex	840	622,2	-	-	413	0,4
0,05	rheopex	rheopex	852	257,6	-	-	180	0,4 [*]
0,075	rheopex	rheopex	858	193,3	-	-	150	0,4 ^{**}
0,1	rheopex	rheopex	876	127,3	-	-	107	
0,125	rheopex	rheopex	900	86,74	-	-	77,3	
0,15	rheopex	rheopex	942	62,32	-	-	58,4	
0,175	rheopex	thixotrop		37,79	-	-	33,92	
0,2	rheopex	thixotrop		4,94	-	< 360	3,7	
0,225	rheopex	thixotrop		2,1	-	< 30	1,28	
0,25	thixotrop	thixotrop		0,75	-	< 60	0,36	
0,275	thixotrop	thixotrop		0,28	-	< 60	0,186	
0,3	thixotrop	thixotrop		0,16	-	< 60	0,14	
0,35	thixotrop	thixotrop		0,06	-	< 60	0,046	
0,4	thixotrop	thixotrop		0,03	-	< 60	0,024	
0,45	thixotrop	thixotrop		0,15	-	< 60	0,12	
0,5	thixotrop	thixotrop		0,05	-	< 60	0,043	
0,55	thixotrop	thixotrop		0,06	1620 ^{***}	< 60	0,049	
0,6	thixotrop	thixotrop		0,3	-	< 60	0,218	

* Dieser Wert wurde durch Entfernung der Thixotropiebedingung in der Hochscherphase erzeugt.

** Dieser Wert wurde durch Entfernung aller Thixotropie- und Linearitätsbedingungen erzeugt.

*** Dieser Wert wurde in bei niedrigen Drehmomenten erzeugt.

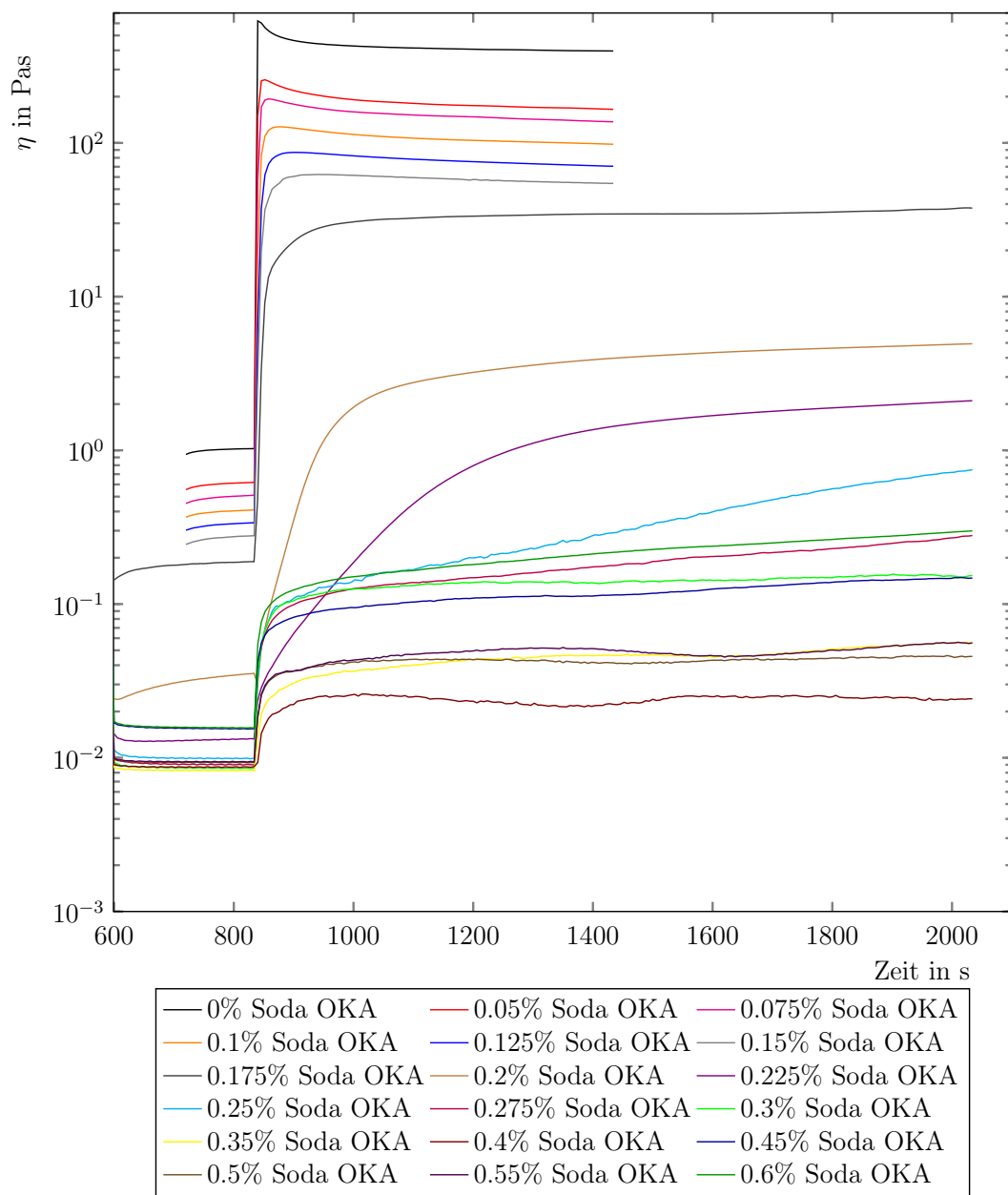


Abb. A.19.: Darstellung des Sprungversuches der unterschiedlichen Verflüssigungsstufen des Rohstoffes OKA.

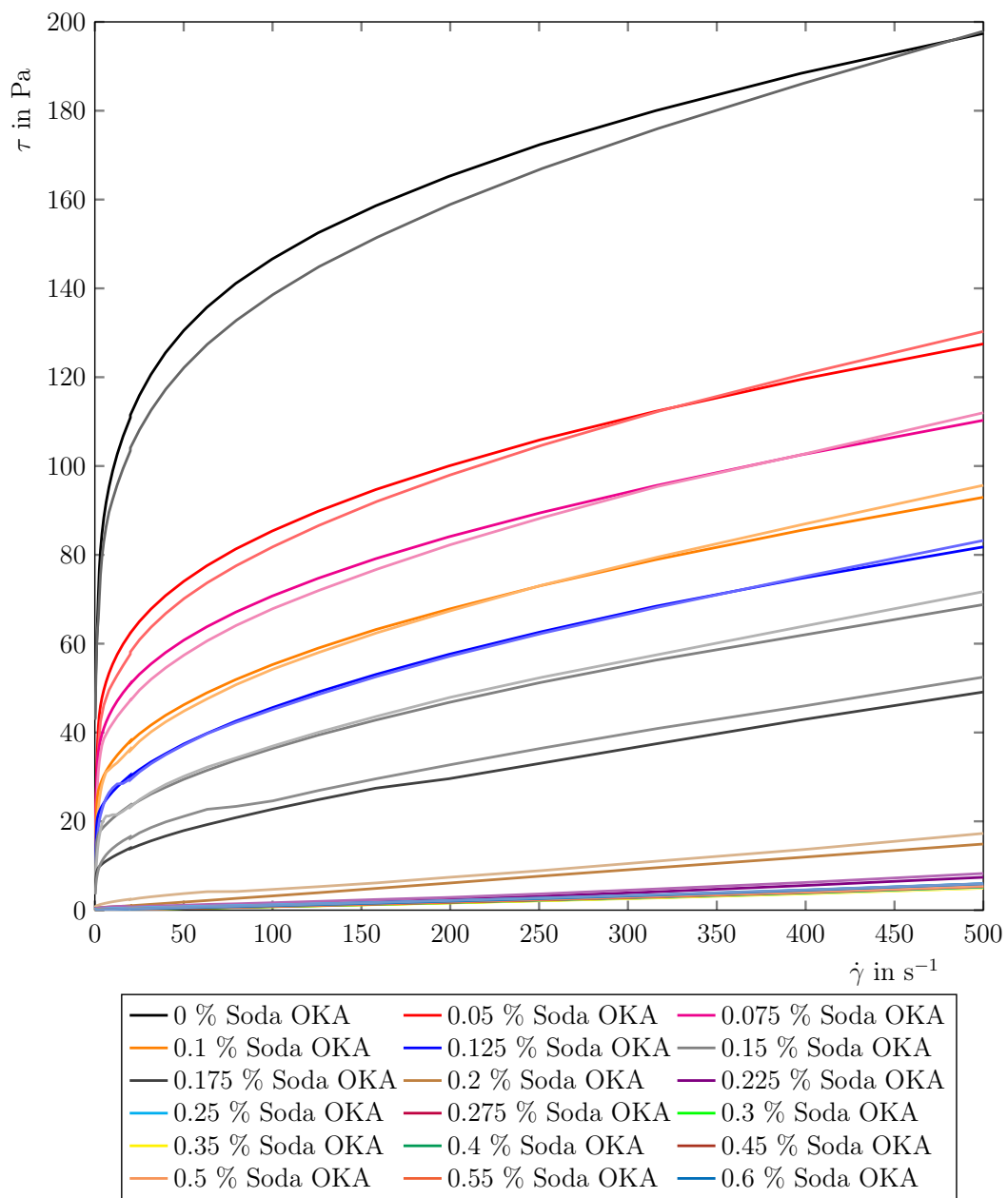


Abb. A.20.: Darstellung der Scherratenrampe der unterschiedlichen Verflüssigungsstufen des Rohstoffes OKA. Dargestellt sind die Verflüssigungsstufen aus Tabelle A.13.

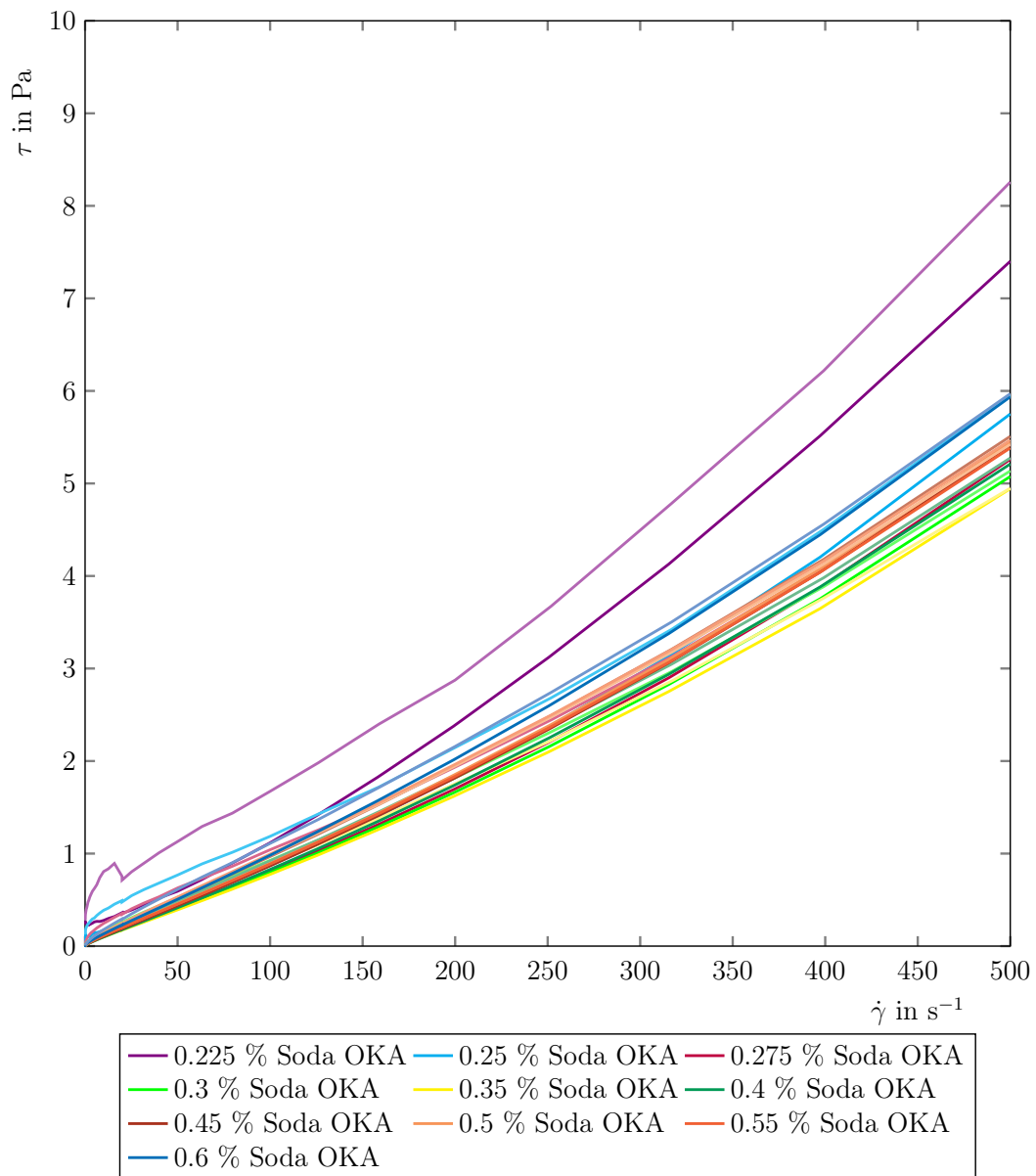


Abb. A.21.: Darstellung der Scherratenrampe der unterschiedlichen Verflüssigungsstufen des Rohstoffes OKA. Dargestellt sind die Verflüssigungsstufen ≤ 10 Pa aus Tabelle A.13.

Tab. A.15.: Übersicht der rheologischen Parameter für die unterschiedlichen Konzentrationen an Sodazusatz für den Rohstoff SL-SanKa-L.

SL-SanKa-L c_{Soda} in m%	Fläche zwischen $0,1-20\text{ s}^{-1}$ in Pa s^{-1}	Fläche zwischen $20-500\text{ s}^{-1}$ in Pa s^{-1}	n nach KRO- MER	HERSCHEL- BULKLEY- Parameter τ_0 in Pa; k; n	TI in mPa	SWI
0	25,49	954,67	4,93	24,58; 4,32; 0,41	138,30	2,02
0,05	38,21	-88,88	5,77	15,45; 0,14; 0,8	82,35	2,20
0,075	46,68	106,20	5,59	14,19; 0,057; 0,93	85,78	2,28
0,1	17,49	-298,73	5,16	10,69; 0,038; 0,96	75,17	2,36
0,125	14,26	-377,03	4,37	8,69; 0,031; 0,98	73,06	2,43
0,15	5,60	-456,65	3,70	7,11; 0,015; 1,08	63,49	2,48
0,175	-1,03	-295,50	2,73	4,36; 0,007; 1,19	51,16	2,56
0,2	-6,07	-137,90	1,63	1,94; 0,005; 1,23	32,82	2,60
0,225	-8,35	-146,43	1,33	1,4; 0,004; 1,26	18,86	2,45
0,25	-8,14	-111,43	1,10	0,91; 0,003; 1,28	6,43	2,06
0,275	-6,94	-105,03	1,01	0,5; 0,005; 1,19	1,48	1,49
0,3	-5,25	-7,89	0,95	0,42; 0,004; 1,21	0,28	0,86
0,35	-3,83	22,11	0,93	0,34; 0,004; 1,21	0,10	0,49
0,4	-3,42	30,55	0,93	0,33; 0,005; 1,21	0,08	0,45
0,45	-3,59	20,28	0,93	0,33; 0,004; 1,21	0,12	0,57
0,5	-4,01	-35,21	0,93	0,35; 0,005; 1,20	0,21	0,71
0,55	-5,10	-25,54	0,94	0,38; 0,005; 1,21	0,50	1,05
0,6	-5,88	-35,95	0,97	0,48; 0,004; 1,23	1,24	1,40

Tab. A.16.: Übersicht der rheologischen Parameter für die unterschiedlichen Konzentrationen an Sodazusatz bezüglich des Rohstoffes SL-SanKa-L nach der neuartigen Auswertung des Sprungversuches.

SL-SanKa-L c_{Soda} in m%	Hochscherbereich	Wiederaufbau-bereich	$t _{\eta_{max}}$ in s	η_{max} in Pas	$t _{\eta_{wechsel}}$ in s	t der Bedingung P in s	MW(η) 660-2040 s in Pas	c_{Soda} optimal in m%
0	rheopex	rheopex	840	108	-	-	39,54	0,4
0,05	rheopex	rheopex	852	60,3	-	-	25,44	0,4 [*]
0,075	rheopex	rheopex	870	78,01	-	-	25,57	0,4 ^{**}
0,1	rheopex	rheopex	858	48,1	-	-	22,68	
0,125	rheopex	rheopex	846	37,7	-	-	22,14	
0,15	rheopex	rheopex	870	25,27	-	-	18,42	
0,175	rheopex	rheopex	876	16,6	1644	-	15,16	
0,2	rheopex	thixotrop	-	10,6 4	-	-	10,03	
0,225	rheopex	thixotrop	-	7,36	-	-	6,38	
0,25	rheopex	thixotrop	-	3,61	-	-	2,55	
0,275	rheopex	thixotrop	-	2,02	-	-	1,2	
0,3	thixotrop	thixotrop	-	1,21	-	-	0,567	
0,35	thixotrop	thixotrop	-	0,65	-	< 30 s	0,241	
0,4	thixotrop	thixotrop	-	0,54	-	< 30 s	0,190	
0,45	thixotrop	thixotrop	-	0,69	-	< 60 s	0,265	
0,5	thixotrop	thixotrop	-	0,91	-	< 60 s	0,401	
0,55	thixotrop	thixotrop	-	1,15	-	< 60 s	0,603	
0,6	thixotrop	thixotrop	-	1,47	-	< 60 s	0,888	

* Dieser Wert wurde durch Entfernung der Thixotropiebedingung in der Hochscherphase erzeugt.

** Dieser Wert wurde durch Entfernung aller Thixotropie- und Linearitätsbedingungen erzeugt.

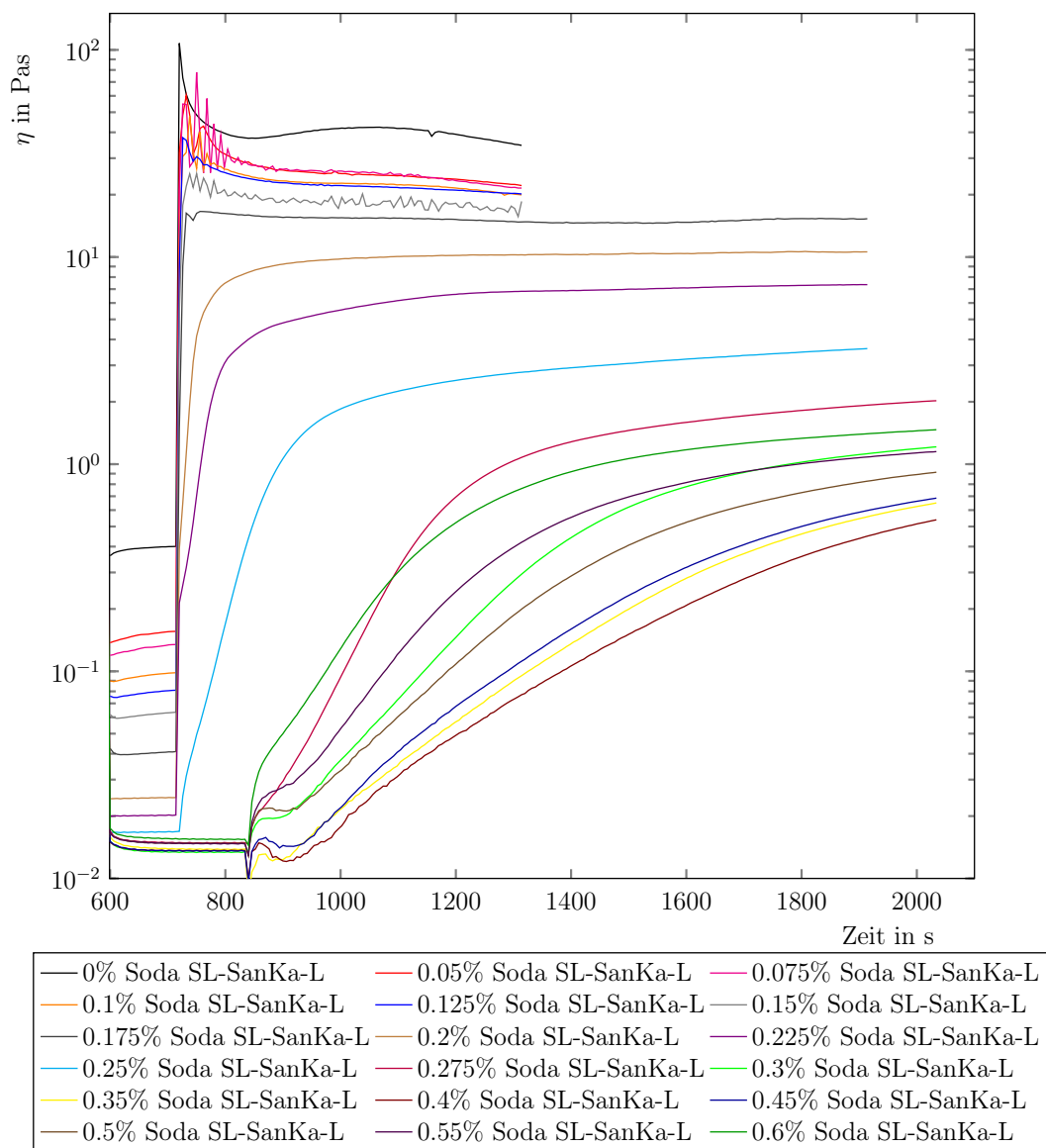


Abb. A.22.: Darstellung des Sprungversuches der unterschiedlichen Verflüssigungsstufen des Rohstoffes SL-SanKa-L.

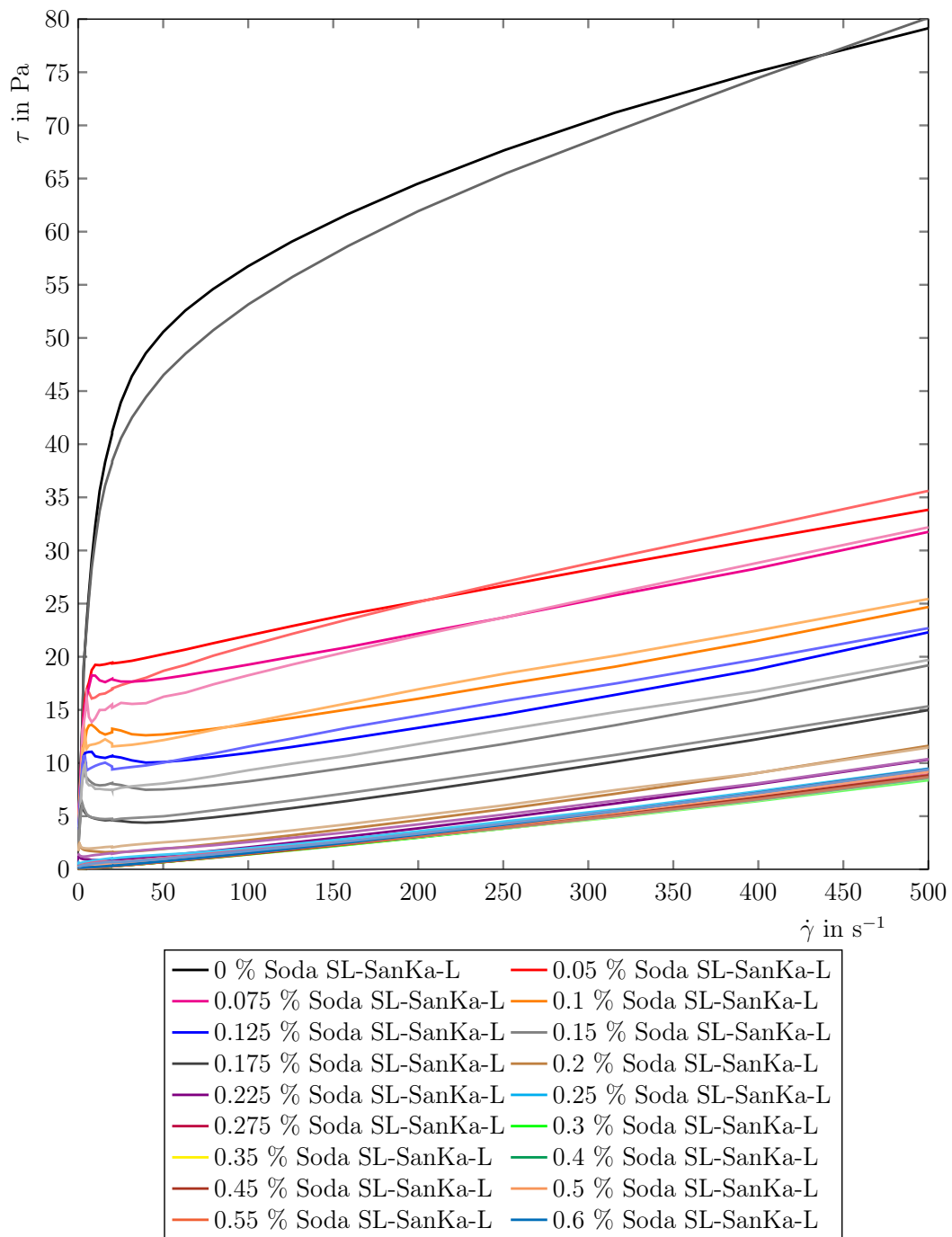


Abb. A.23.: Darstellung der Scherratenrampe der unterschiedlichen Verflüssigungsstufen des Rohstoffes SL-SanKa-L. Dargestellt sind die Verflüssigungsstufen aus Tabelle A.15.

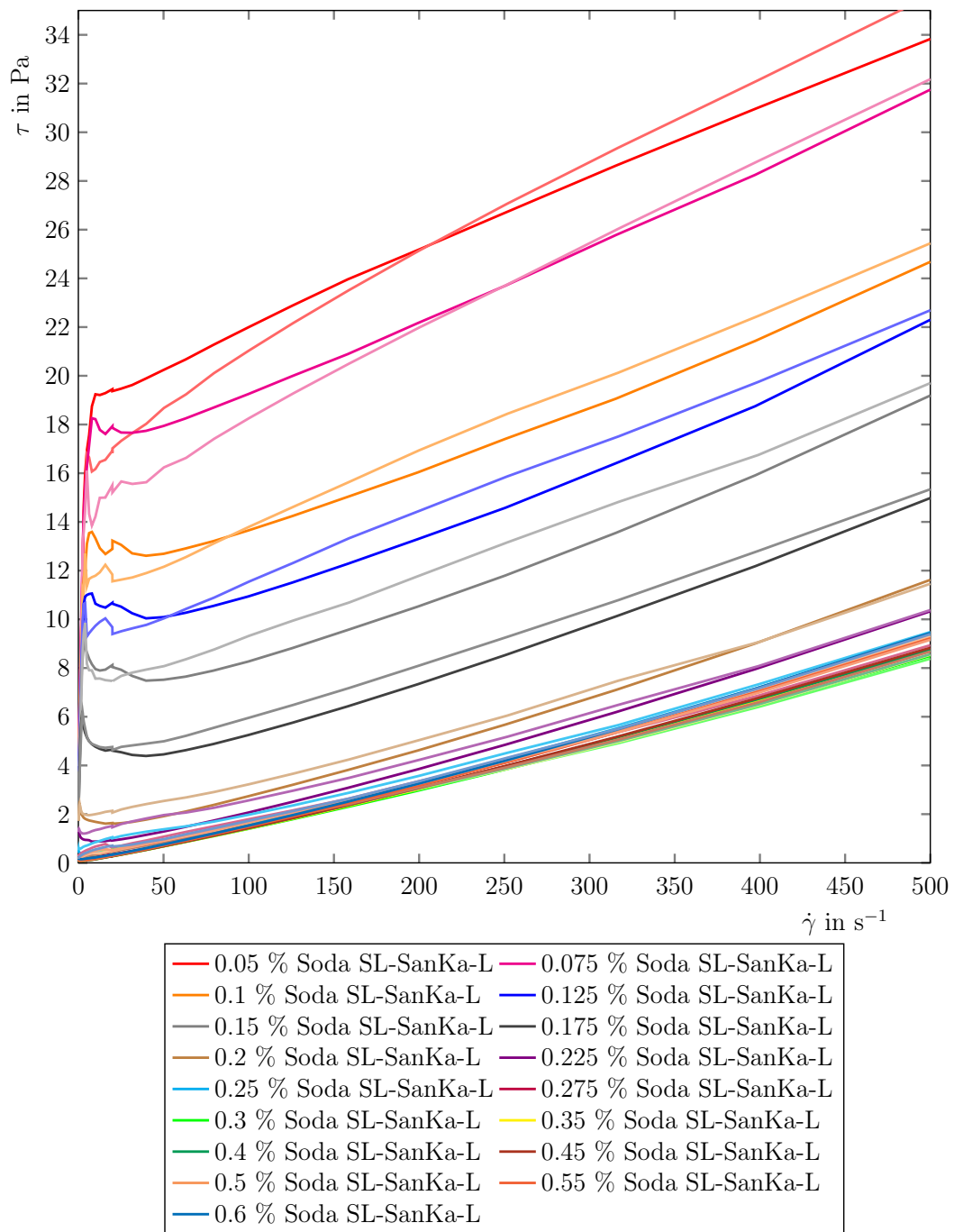


Abb. A.24.: Darstellung der Scherratenrampe der unterschiedlichen Verflüssigungsstufen des Rohstoffes SL-SanKa-L. Dargestellt sind die Verflüssigungsstufen ≤ 35 Pa aus Tabelle A.15.

Tab. A.17.: Übersicht der rheologischen Parameter für die unterschiedlichen Konzentrationen an Sodazusatz für den Rohstoff SL-S90.

SL-S90 c_{Soda} in m%	Fläche zwischen $0,1-20\text{ s}^{-1}$ in Pa s^{-1}	Fläche zwischen $20-500\text{ s}^{-1}$ in Pa s^{-1}	n nach KRO- MER	HERSCHEL- BULKLEY- Parameter τ_0 in Pa; k; n	TI in mPa	SWI
0	94,59	-245,14	4,82	35,79; 3,29; 0,48	769,69	2,67
0,05	-22,33	-454,28	4,78	32,48; 1,5; 0,56	567,04	2,64
0,075	-16,79	-267,15	4,76	33,59; 1,09; 0,6	532,42	2,63
0,1	-32,70	-445,74	4,99	33,8; 0,776; 0,64	434,16	2,57
0,125	-28,16	-592,57	5,25	32,72; 0,767; 0,63	385,21	2,54
0,15	-57,57	-1298,05	4,32	21,2; 0,105; 0,84	190,97	2,50
0,175	-24,22	-1623,17	4,17	15,06; 0,074; 0,86	140,68	2,52
0,2	-33,37	-1693,87	2,13	1,11; 1,33; 0,37	34,98	2,36
0,225	-12,63	-469,59	1,22	1,16; 0,009; 1,08	1,08	1,29
0,25	-7,92	-279,02	1,10	0,73; 0,007; 1,1	0,28	0,86
0,275	-3,13	-123,23	1,04	0,41; 0,007; 1,09	0,53	1,14
0,3	-0,50	-7,43	0,94	0,23; 0,0005; 1,43	0,02	0,33
0,325	-1,07	-49,69	1,02	0,21; 0,005; 1,09	0,08	0,56

Tab. A.18.: Übersicht der rheologischen Parameter für die unterschiedlichen Konzentrationen an Sodazusatz bezüglich des Rohstoffes SL-SanKa-L nach der neuartigen Auswertung des Sprungversuches.

SL-S90 c_{Soda} in m%	Hochscherbereich	Wiederaufbaubereich	$t _{\eta_{max}}$ in s	η_{max} in Pas	$t _{\eta_{wechsel}}$ in s	t der Bedingung P in s	MW(η) 660-2040 s in Pas	c_{Soda} optimal in m%
0	rheopex	rheopex	858	320	-	-	222	0,3
0,05	rheopex	rheopex	870	220	-	-	164	0,3*
0,075	rheopex	rheopex	870	207	2022	-	154	0,3*
0,1	rheopex	rheopex	864	175	2028	-	126	
0,125	rheopex	rheopex	864	158	-	-	112	
0,15	rheopex	rheopex	930	61,5	1950	-	55,9	
0,175	rheopex	rheopex	1140	42,3	2004	-	41,4	
0,2	rheopex	thixotrop	-	19,6	-	-	14,4	
0,225	thixotrop	thixotrop	-	3,09	-	< 60 s	1,37	
0,25	thixotrop	thixotrop	-	0,639	-	< 60 s	0,256	
0,275	thixotrop	thixotrop	-	0,278	-	< 60 s	0,208	
0,3	thixotrop	thixotrop	-	0,017	1278	< 30 s	0,014	
0,325	thixotrop	thixotrop	-	0,053	-	< 60 s	0,04	

* Dieser Wert wurde durch Entfernung der Thixotropiebedingung in der Hochscherphase erzeugt.

** Dieser Wert wurde durch Entfernung aller Thixotropie- und Linearitätsbedingungen erzeugt.

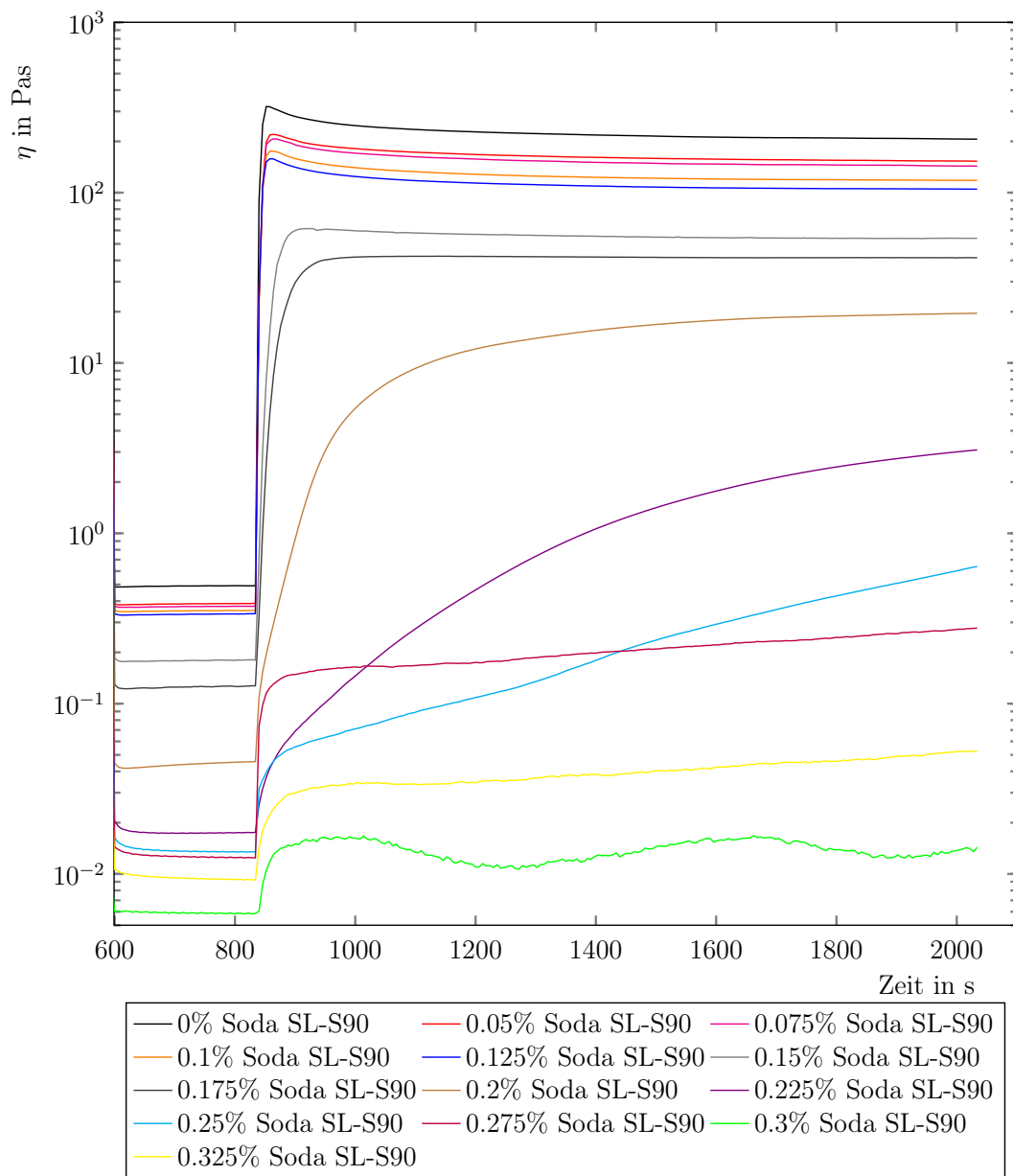


Abb. A.25.: Darstellung des Sprungversuches der unterschiedlichen Verflüssigungsstufen des Rohstoffes SL-S90.

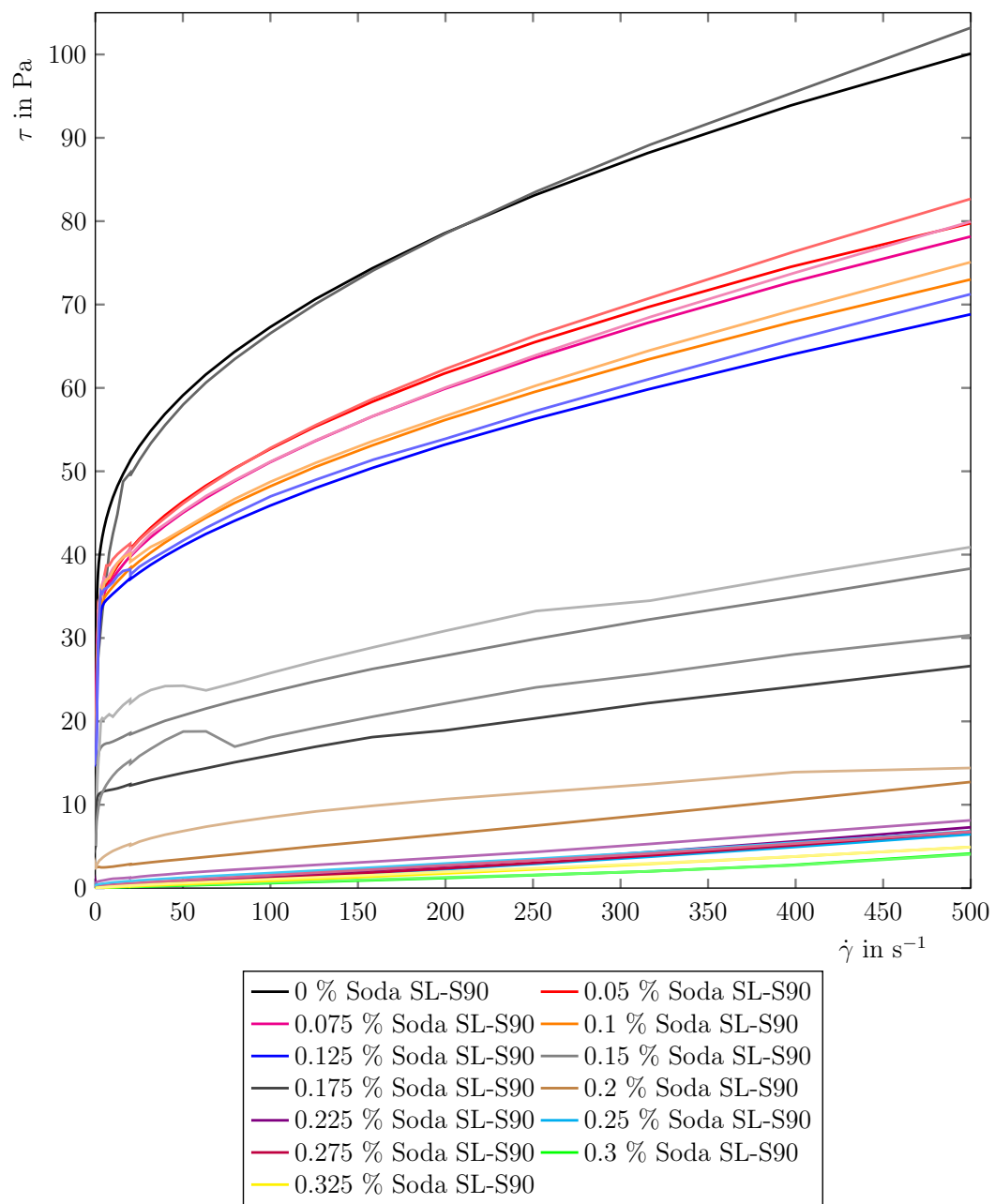


Abb. A.26.: Darstellung der Scherratenrampe der unterschiedlichen Verflüssigungsstufen des Rohstoffes SL-S90. Dargestellt sind die Verflüssigungsstufen aus Tabelle A.17.

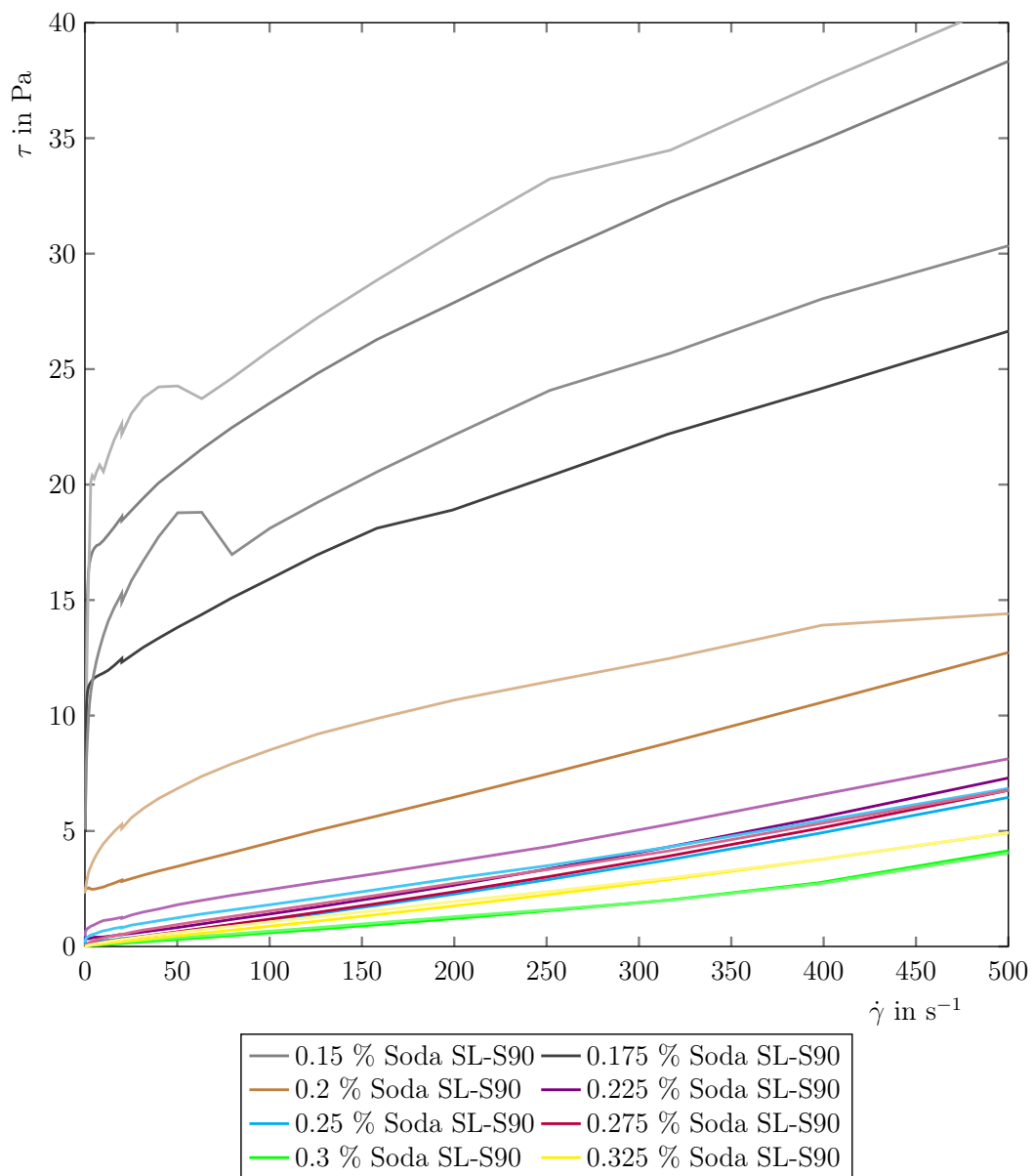


Abb. A.27.: Darstellung der Scherratenrampe der unterschiedlichen Verflüssigungsstufen des Rohstoffes SL-S90. Dargestellt sind die Verflüssigungsstufen ≤ 40 Pa aus Tabelle A.17.

Tab. A.19.: Übersicht der rheologischen Parameter für die unterschiedlichen Konzentrationen an Sodazusatz für den Rohstoff CC31.

CC31 c_{Soda} in m%	Fläche zwischen $0,1-20\text{ s}^{-1}$ in Pa s^{-1}	Fläche zwischen $20-500\text{ s}^{-1}$ in Pa s^{-1}	n nach KRO- MER	HERSCHEL- BULKLEY- Parameter τ_0 in Pa; k; n	TI in mPa	SWI
0	47,95	20,00	7,00	20; 10,7; 0,25	106,08	1,93
0,05	20,05	-27,03	10,42	15,33; 0,038; 0,87	147,09	2,55
0,075	2,91	-191,13	6,28	9,31; 0,013; 0,99	103,56	2,63
0,1	5,58	-273,91	13,81	15,03; 0,011; 1,03	154,89	2,61
0,125	13,32	-317,12	10,73	12,12; 0,004; 1,18	123,64	2,63
0,15	4,64	-264,79	10,84	12,79; 0,003; 1,24	129,46	2,63
0,175	-7,78	-400,13	10,50	12,48; 0,002; 1,24	110,24	2,58
0,2	-6,83	-328,02	8,00	10,13; 0,003; 1,18	105,36	2,65
0,225	-9,19	-450,69	6,71	8,62; 0,004; 1,15	98,59	2,67

Tab. A.20.: Übersicht der rheologischen Parameter für die unterschiedlichen Konzentrationen an Sodazusatz bezüglich des Rohstoffes CC31 nach der neuartigen Auswertung des Sprungversuches.

CC31 c_{Soda} in m%	Hoch- scher- bereich	Wieder- aufbau- bereich	$t _{\eta_{max}}$ in s	η_{max} in Pas	$t _{\eta_{wechsel}}$ in s	t der Bedin- gung P in s	MW(η) 660- 2040 s in Pas	c_{Soda} optimal in m%
0	rheopex	rheopex	840	84,51	1578	-	32,17	0,225*
0,05	rheopex	rheopex	876	55,34	1560	-	44,06	
0,075	rheopex	rheopex	876	34,89	1998	-	30,65	
0,1	rheopex	rheopex	846	71,47	-	-	45,07	
0,125	rheopex	rheopex	852	49,3	2028	-	35,76	
0,15	rheopex	rheopex	852	52,88	1578	-	37,14	
0,175	rheopex	rheopex	852	45,23	2028	-	31,79	
0,2	rheopex	rheopex	870	37,55	1668	-	30,45	
0,225	rheopex	rheopex	882	33,21	1740	-	28,52	

* Dieser Wert wurde durch Entfernung aller Thixotropie- und Linearitätsbedingungen erzeugt.

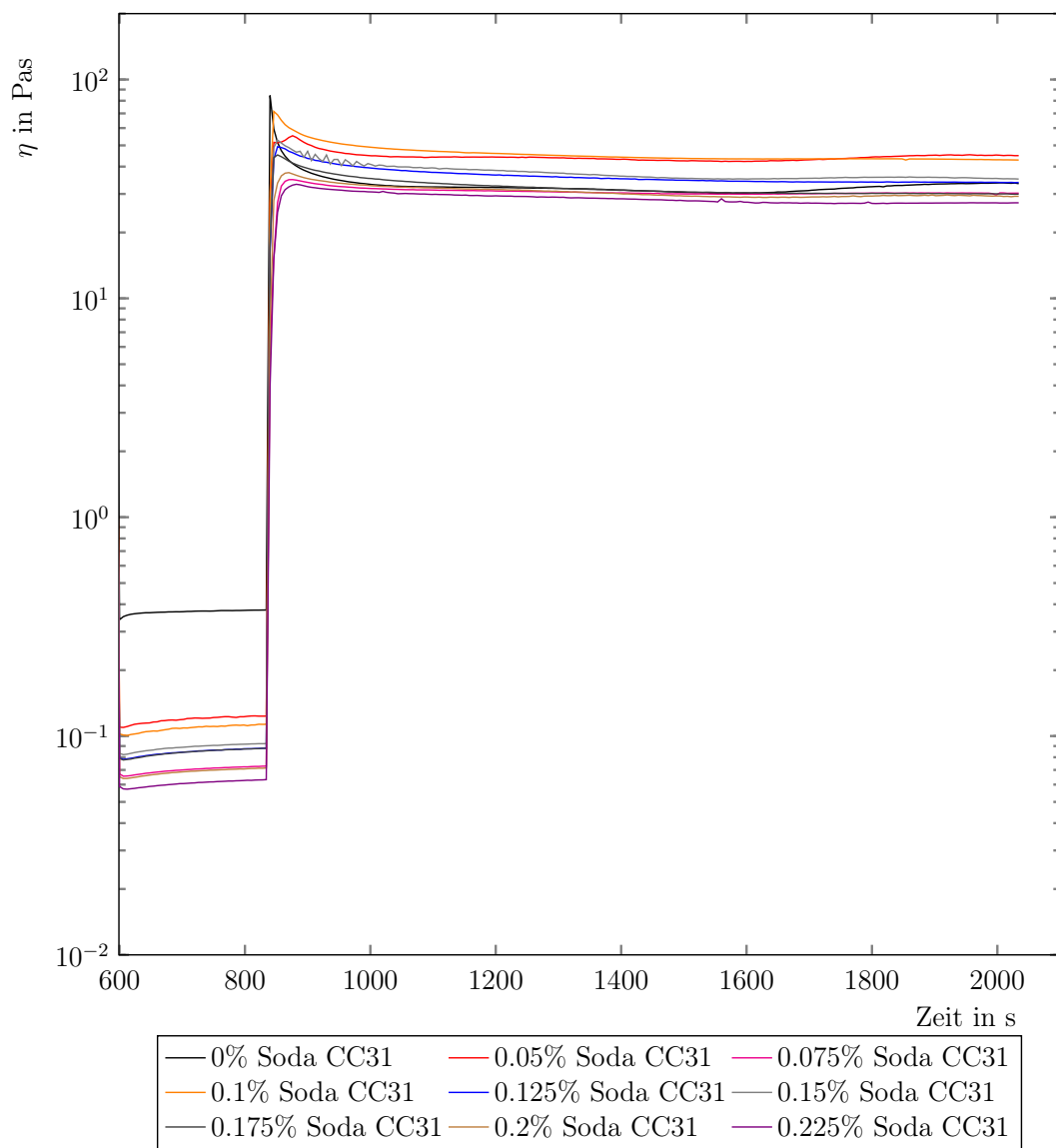


Abb. A.28.: Darstellung des Sprungversuches der unterschiedlichen Verflüssigungsstufen des Rohstoffes CC31.

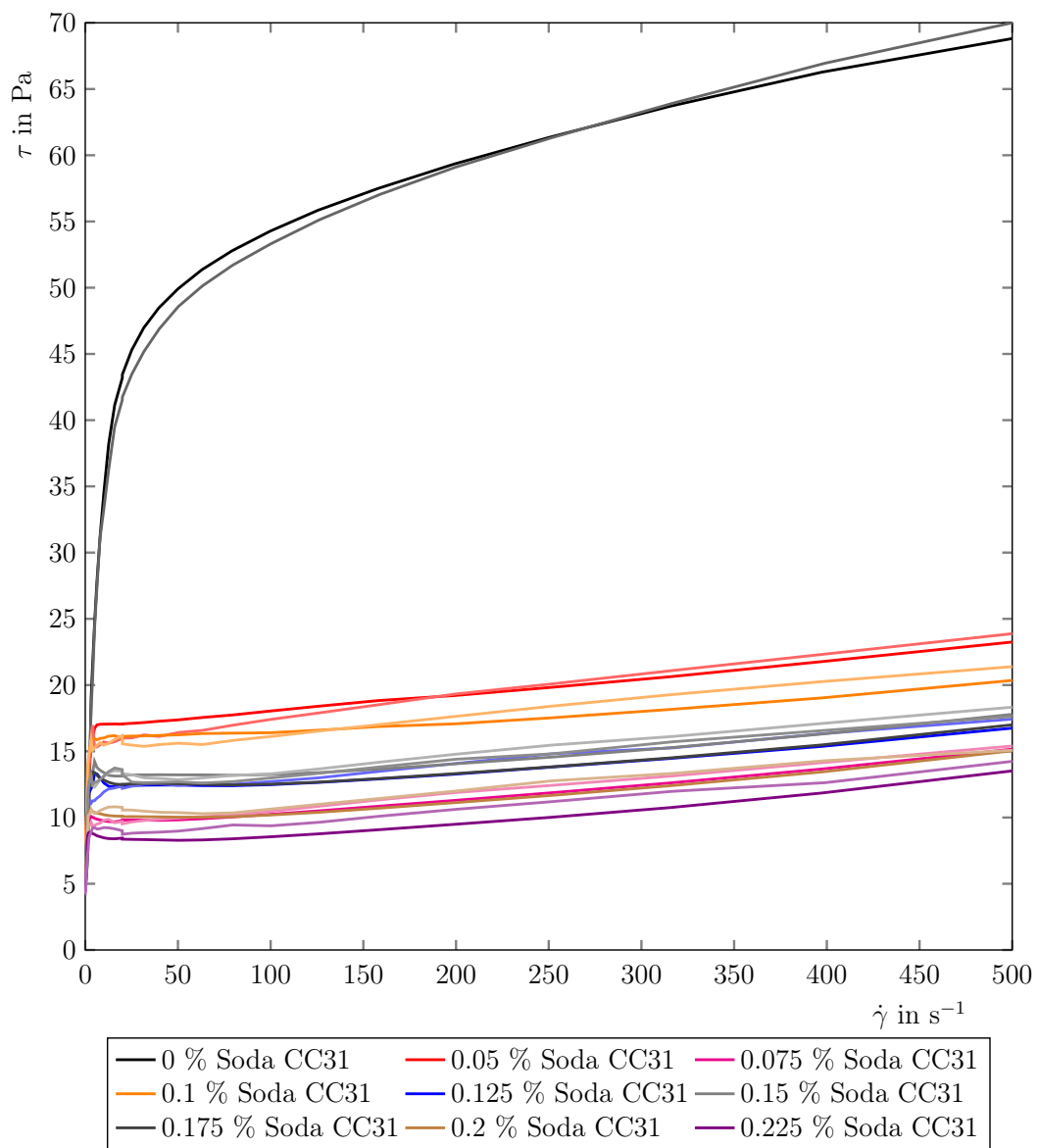


Abb. A.29.: Darstellung der Scherratenrampe der unterschiedlichen Verflüssigungsstufen des Rohstoffes CC31. Dargestellt sind die Verflüssigungsstufen aus Tabelle A.19.

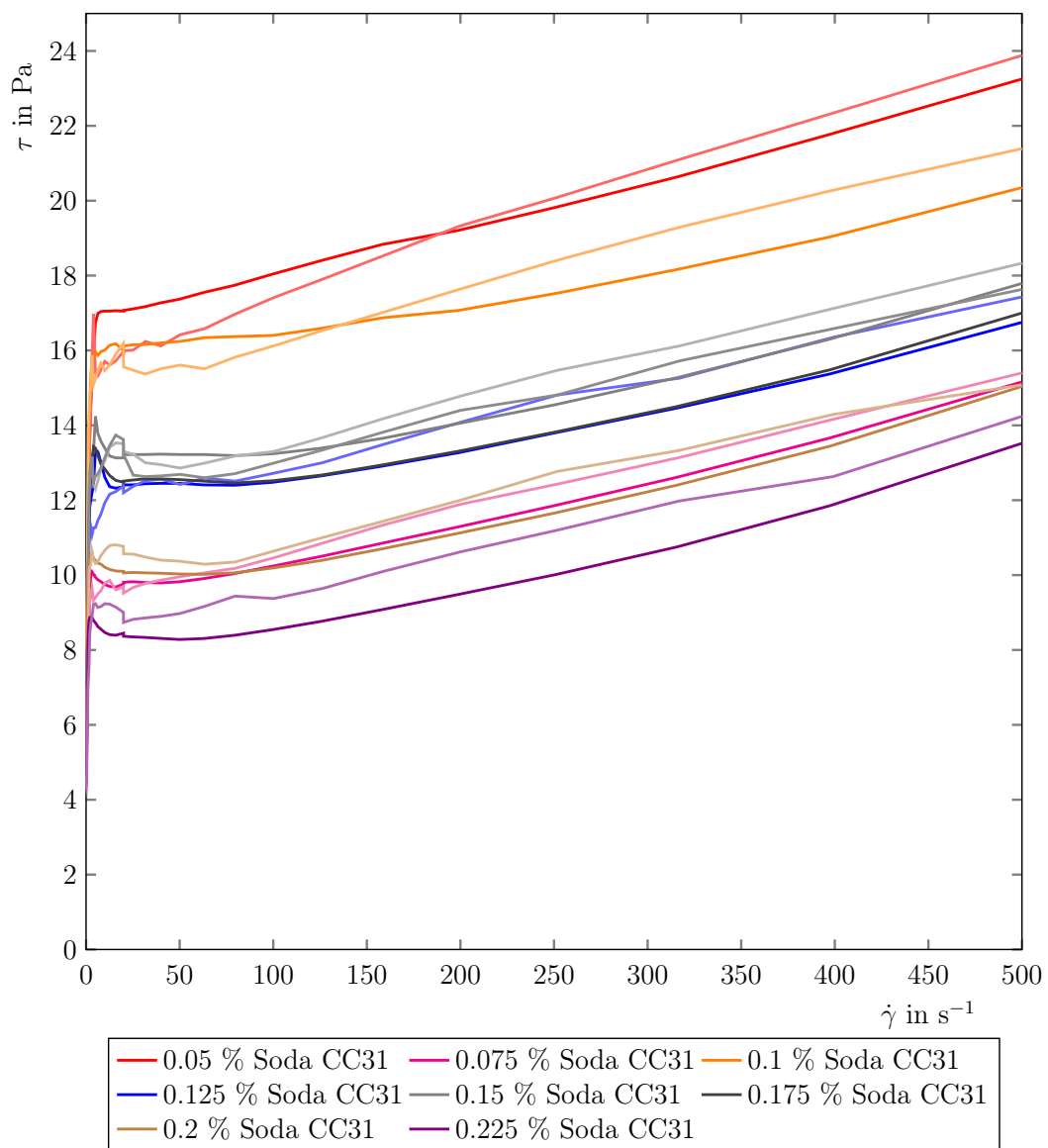


Abb. A.30.: Darstellung der Scherratenrampe der unterschiedlichen Verflüssigungsstufen des Rohstoffes CC31. Dargestellt sind die Verflüssigungsstufen ≤ 25 Pa aus Tabelle A.19.

Tab. A.21.: Übersicht der rheologischen Parameter für die unterschiedlichen Konzentrationen an Sodazusatz bezüglich der Rohstoffe aus Tabelle 7.3 nach der neuartigen Auswertung des Sprungversuches.

Rohstoff c_{Soda} in m%	Hoch- scher- bereich	Wieder- aufbau- bereich	η_{max} in Pas	$t _{\eta_{wechsel}}$ in s	t der Bedin- gung P in s	MW(η) 660- 2040 s in Pas	c_{Soda} optimal in m%
BZ 0,45	thixotrop	thixotrop	2,35	-	-	1,3	0,45
BZ 0,5	thixotrop	thixotrop	2,98	-	-	1,7	0,45 [*]
BZ 0,55	thixotrop	thixotrop	4,57	-	-	2,7	0,45 ^{**}
MEKA 0,35	thixotrop	thixotrop	3,51	-	-	1,8	0,4
MEKA 0,4	thixotrop	thixotrop	2,39	-	-	1,28	0,4 [*]
MEKA 0,45	thixotrop	thixotrop	2,30	-	-	1,29	0,4 ^{**}
OKA 0,35	thixotrop	thixotrop	6,81	-	-	3,9	0,45
OKA 0,4	thixotrop	thixotrop	3,15	-	-	1,8	0,45 [*]
OKA 0,45	thixotrop	thixotrop	2,59	-	-	1,5	0,45 ^{**}
Kick1 0,25	thixotrop	thixotrop	17,36	-	-	16,6	0,25
Kick1 0,3	thixotrop	thixotrop	20,53	-	-	19,6	0,25 [*]
Kick1 0,35	thixotrop	thixotrop	24,63	-	-	23,4	0,25 ^{**}
Kick2 0,1	thixotrop	thixotrop	9	-	-	7,9	0,15
Kick2 0,15	thixotrop	thixotrop	6,76	-	-	6,3	0,15 [*]
Kick2 0,2	thixotrop	thixotrop	8,63	-	-	7,7	0,15 ^{**}

* Dieser Wert wurde durch Entfernung der Thixotropiebedingung in der Hochscherphase erzeugt.

** Dieser Wert wurde durch Entfernung aller Thixotropie- und Linearitätsbedingungen erzeugt.

Tab. A.22.: Übersicht der rheologischen Parameter für die unterschiedlichen Konzentrationen an Sodazusatz für die Versätze nach Tabelle 7.3.

c_{Soda} in m%	Fläche zwischen $0,1-20\text{ s}^{-1}$ in Pa s^{-1}	Fläche zwischen $20-500\text{ s}^{-1}$ in Pa s^{-1}	n nach KRO- MER	HERSCHEL- BULKLEY- Parameter τ_0 in Pa; k; n	TI in mPa	SWI
BZ 0,45	-13,3	111	0,817	2,47; 0,002; 1,68	0,06	0,004
BZ 0,5	-14,5	143	0,807	2,72; 0,001; 1,72	0,12	0,004
BZ 0,55	-17,8	43	0,814	3,08; 0,001; 1,74	0,27	0,004
MEKA 0,35	-16,6	-263	0,88	2,2; 0,003; 1,49	0,1	0,004
MEKA 0,4	-15,5	427	0,863	3,1; 0,001; 1,89	0,05	0,004
MEKA 0,45	-12,9	-278	0,863	1,9; 0,004; 1,47	0,06	0,004
OKA 0,35	-24	1405	0,757	4,4; $9 \cdot 10^{-5}$; 2,2	0,4	0,004
OKA 0,4	-15,5	427	0,789	3,1; $5 \cdot 10^{-4}$; 1,89	0,1	0,004
OKA 0,45	-12,9	612	0,776	3,1; $4,7 \cdot 10^{-4}$; 1,92	0,09	0,004
Kick1 0,25	-34,8	3943	0,94	0; 0,26; 1,01	4,6	0,006
Kick1 0,3	-36,7	3485	0,97	0; 0,39; 0,96	5,5	0,006
Kick1 0,35	-38,5	3070	1,02	0; 0,58; 0,9	6,6	0,006
Kick2 0,1	-8	1007	1,14	1,38; 0,11; 0,96	2,18	0,006
Kick2 0,15	-8,7	980	1,06	1,11; 0,08; 1	1,75	0,006
Kick2 0,2	-9,3	807	1,08	1,11; 0,09; 0,98	2,17	0,006

B. Messsystemanalyse Typ 1

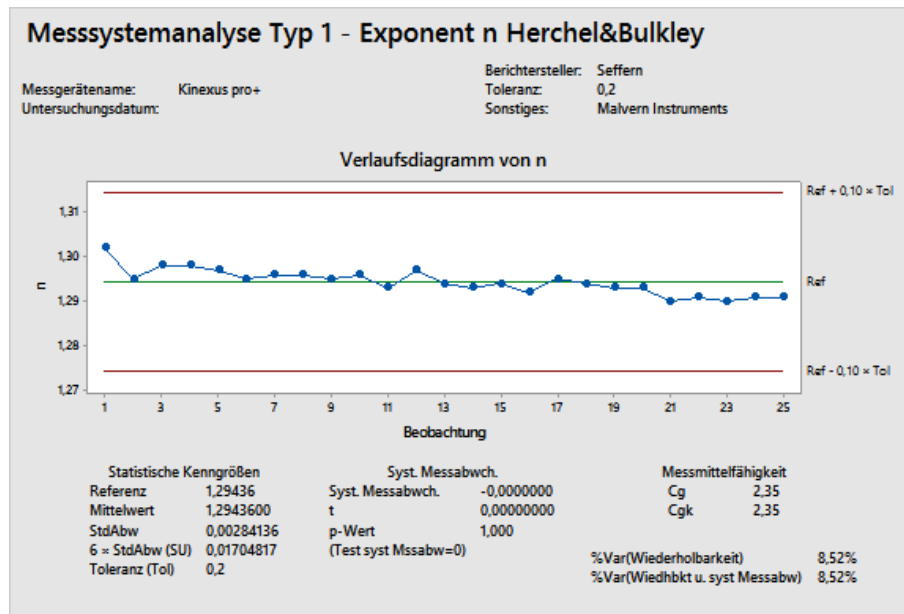


Abb. B.1.: Messmittelfähigkeitsanalyse Typ 1 für den Herschel-Bulkley-Parameter n.

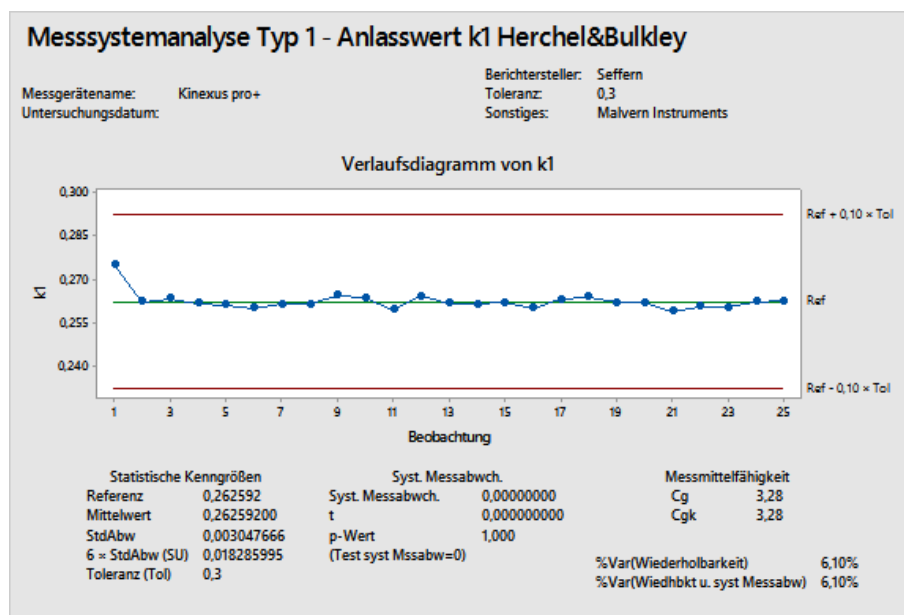


Abb. B.2.: Messmittelfähigkeitsanalyse Typ 1 für den Herschel-Bulkley-Parameter k1 (τ_0).

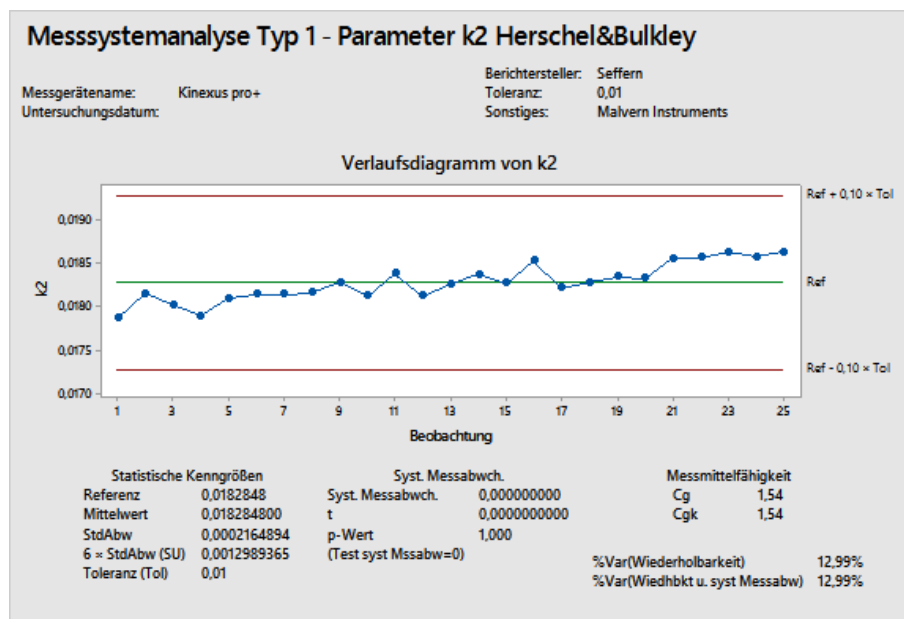


Abb. B.3.: Messmittelfähigkeitsanalyse Typ 1 für den Herschel-Bulkley-Parameter k2 (Fließkoeffizient).

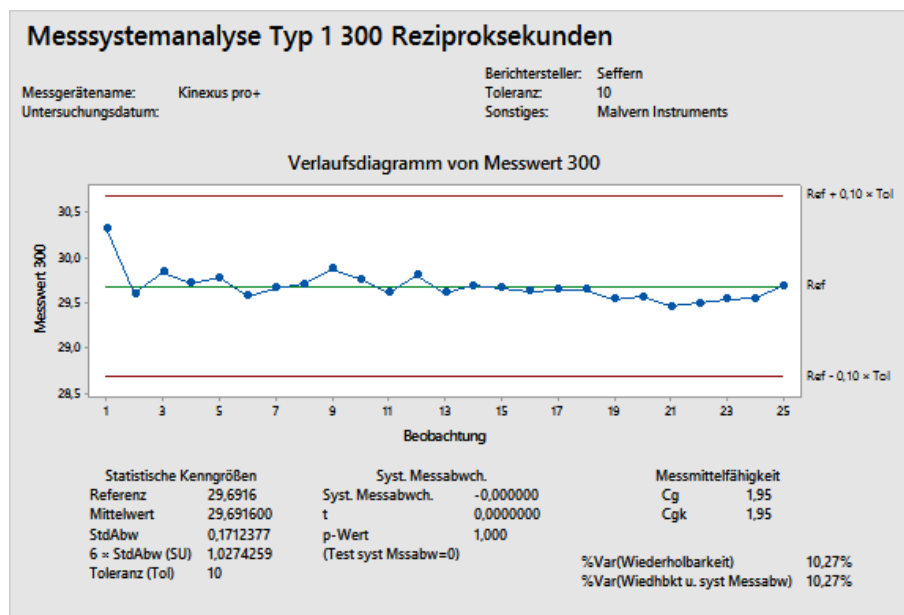
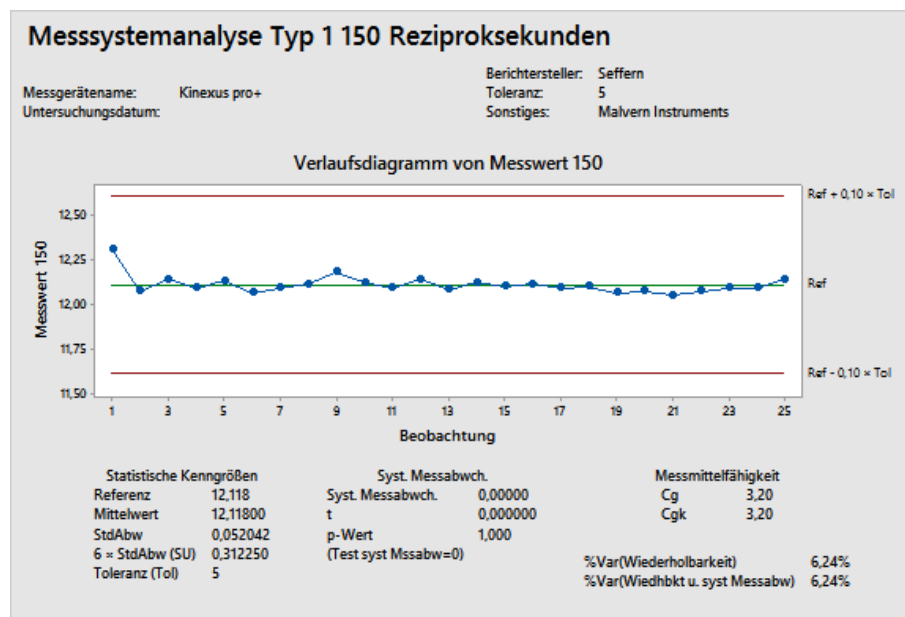
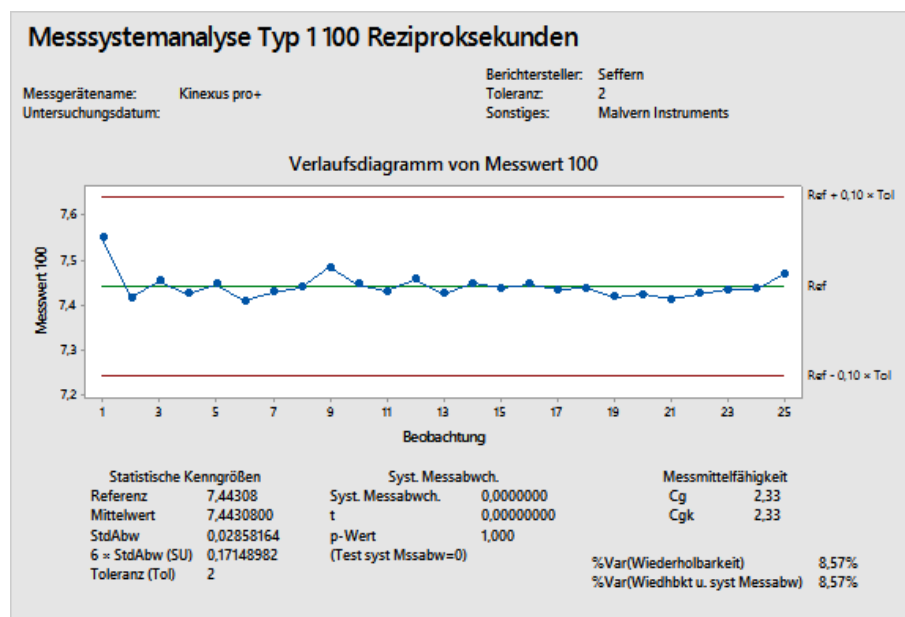


Abb. B.4.: Messmittelfähigkeitsanalyse Typ 1 für die Scherrate 300 s^{-1} des Fließversuchs.

Abb. B.5.: Messmittelfähigkeitsanalyse Typ 1 für die Scherrate 150 s^{-1} des Fließversuches.Abb. B.6.: Messmittelfähigkeitsanalyse Typ 1 für die Scherrate 100 s^{-1} des Fließversuches.

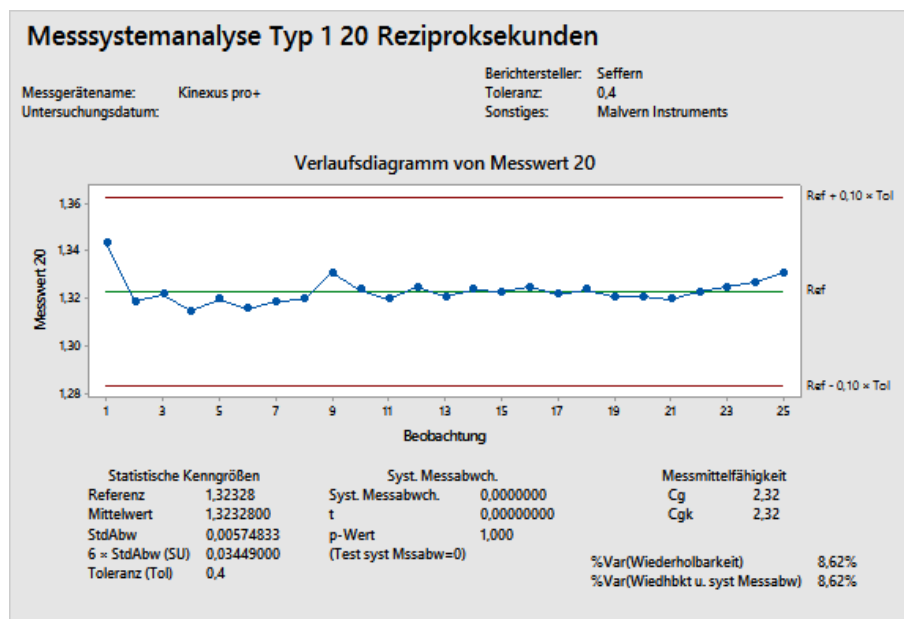


Abb. B.7.: Messmittelfähigkeitsanalyse Typ 1 für die Scherrate 20 s^{-1} des Fließversuches.

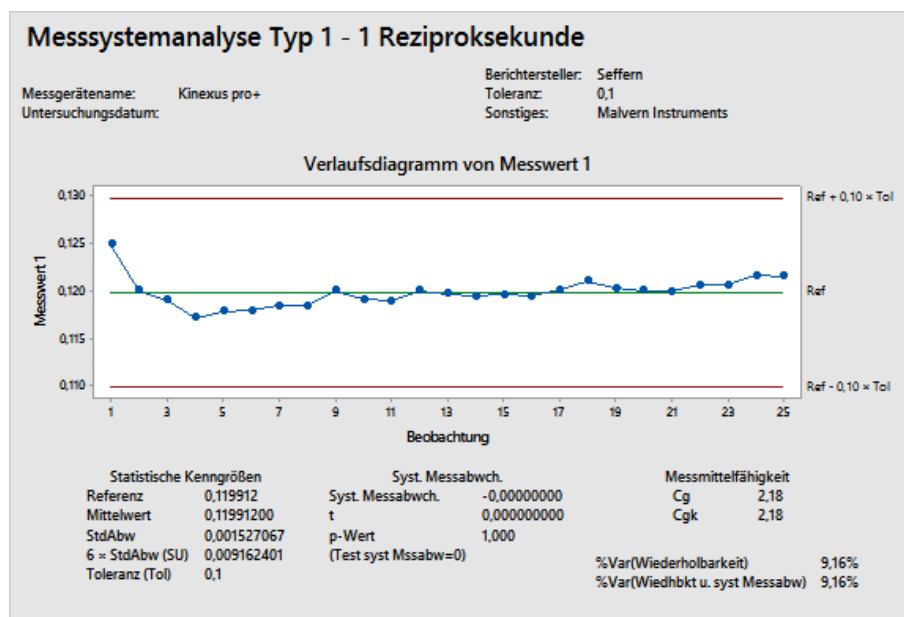


Abb. B.8.: Messmittelfähigkeitsanalyse Typ 1 für die Scherrate 1 s^{-1} des Fließversuches.

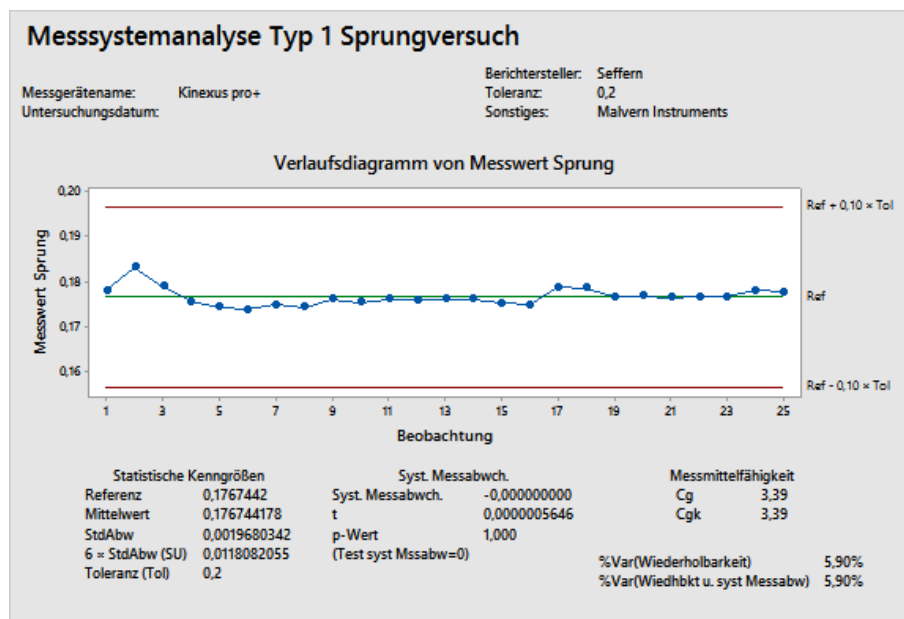


Abb. B.9.: Messmittelfähigkeitsanalyse Typ 1 für die durchschnittliche Viskosität des Sprungversuches.

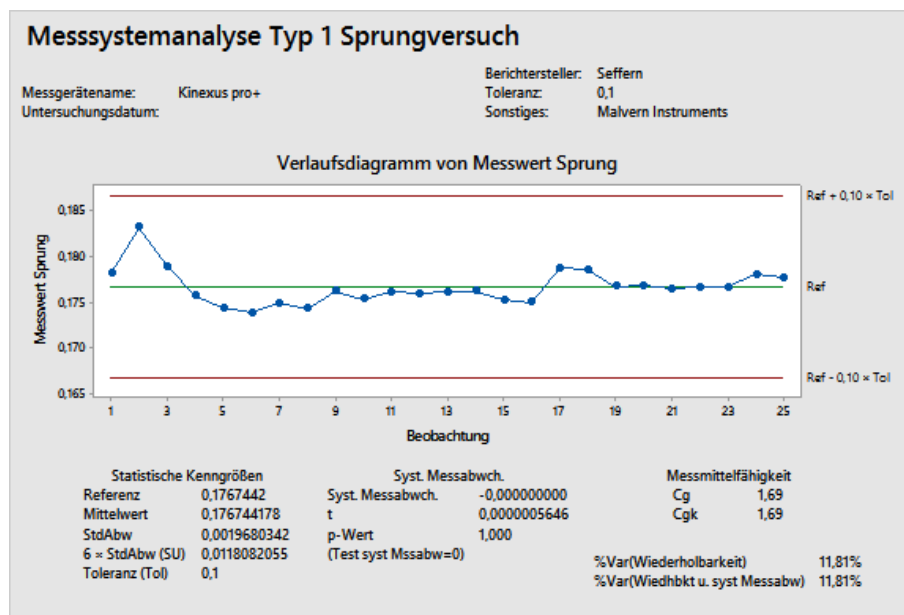


Abb. B.10.: Messmittelfähigkeitsanalyse Typ 1 für die durchschnittliche Viskosität des Sprungversuches mit engeren Toleranzen.

Tab. B.1.: Wiederholbarkeit der für diese Arbeit entwickelten Messvorschrift zur Ermittlung der Fließkurve - Abwärtsrampe. Teil 1

Scherrate in s^{-1}	Mittel- wert in Pa	Standard- abweich- ung in Pa	Konfi- denz- intervall in Pa	Obere Grenze in Pa	Untere Grenze in Pa
500	83,467	2,11	1,31	84,78	82,16
397,2	57,97	1,27	0,79	58,76	57,18
315,5	40,651	0,74	0,46	41,11	40,19
250,6	28,913	0,45	0,28	29,19	28,63
199,1	20,877	0,29	0,18	21,06	20,70
158,1	15,295	0,19	0,12	15,41	15,18
125,6	11,366	0,13	0,08	11,45	11,28
99,77	8,5539	0,10	0,06	8,61	8,49
79,25	6,5125	0,07	0,04	6,56	6,47
62,95	5,011	0,05	0,03	5,04	4,98
50	3,8915	0,04	0,03	3,92	3,86
39,72	3,0472	0,04	0,02	3,07	3,03
31,55	2,4063	0,03	0,02	2,42	2,39
25,06	1,916	0,02	0,02	1,93	1,90
19,91	1,5382	0,02	0,01	1,55	1,53
15,81	1,2452	0,02	0,01	1,26	1,23
12,56	1,01654	0,02	0,01	1,03	1,01
9,977	0,83706	0,01	0,01	0,85	0,83
7,925	0,69682	0,01	0,01	0,71	0,69
6,295	0,58966	0,01	0,01	0,60	0,58
5	0,50517	0,01	0,01	0,51	0,50

Tab. B.2.: Wiederholbarkeit der für diese Arbeit entwickelten Messvorschrift zur Ermittlung der Fließkurve - Abwärtsrampe. Teil 2

Scherrate in s^{-1}	Mittel- wert in Pa	Standard- abweich- ung in Pa	Konfi- denz- intervall in Pa	Obere Grenze in Pa	Untere Grenze in Pa
5	0,50517	0,01	0,01	0,51	0,50
3,972	0,43326	0,01	0,01	0,44	0,43
3,155	0,37797	0,01	0,01	0,38	0,37
2,506	0,32752	0,01	0,01	0,33	0,32
1,991	0,29044	0,01	0,01	0,30	0,28
1,581	0,25903	0,01	0,01	0,27	0,25
1,256	0,23488	0,01	0,01	0,24	0,23
0,9977	0,21781	0,01	0,01	0,22	0,21
0,7925	0,20243	0,01	0,01	0,21	0,20
0,6295	0,18506	0,01	0,01	0,19	0,18
0,5	0,17593	0,01	0,01	0,18	0,17
0,3972	0,16495	0,01	0,01	0,17	0,16
0,3155	0,15744	0,01	0,01	0,16	0,15
0,2506	0,15177	0,01	0,01	0,16	0,15
0,1991	0,14725	0,01	0,01	0,15	0,14
0,1581	0,14209	0,01	0,01	0,15	0,14
0,1256	0,13937	0,01	0,01	0,15	0,13
0,1	0,13698	0,01	0,01	0,14	0,13

Tab. B.3.: Wiederholbarkeit der für diese Arbeit entwickelten Messvorschrift zur Ermittlung der Fließkurve - Aufwärtsrampe. Teil 1

Scherrate in s^{-1}	Mittel- wert in Pa	Standard- abweich- ung in Pa	Konfi- denz- intervall in Pa	Obere Grenze in Pa	Untere Grenze in Pa
0,1	0,141	0,01	0,01	0,15	0,14
0,1259	0,16467	0,01	0,01	0,17	0,16
0,1585	0,19118	0,01	0,01	0,20	0,18
0,1995	0,22066	0,02	0,01	0,23	0,21
0,2512	0,25309	0,02	0,01	0,26	0,24
0,3163	0,28845	0,02	0,01	0,30	0,28
0,3981	0,32672	0,02	0,01	0,34	0,31
0,5012	0,36186	0,02	0,01	0,37	0,35
0,631	0,39932	0,02	0,01	0,41	0,39
0,7944	0,44111	0,02	0,01	0,45	0,43
1	0,48482	0,02	0,01	0,50	0,47
1,259	0,53537	0,02	0,01	0,55	0,52
1,585	0,59014	0,02	0,01	0,60	0,58
1,995	0,65125	0,02	0,01	0,67	0,64
2,512	0,72018	0,03	0,02	0,74	0,70
3,162	0,80006	0,03	0,02	0,82	0,78
3,981	0,88889	0,03	0,02	0,91	0,87
5,012	0,99394	0,03	0,02	1,01	0,98

Tab. B.4.: Wiederholbarkeit der für diese Arbeit entwickelten Messvorschrift zur Ermittlung der Fließkurve - Aufwärtsrampe. Teil 2

Scherrate in s^{-1}	Mittel- wert in Pa	Standard- abweich- ung in Pa	Konfi- denz- intervall in Pa	Obere Grenze in Pa	Untere Grenze in Pa
6,31	1,1188	0,04	0,02	1,14	1,10
7,944	1,2706	0,04	0,02	1,29	1,25
10	1,4473	0,04	0,03	1,47	1,42
12,59	1,6544	0,04	0,03	1,68	1,63
15,85	1,9181	0,05	0,03	1,95	1,89
19,95	2,2302	0,06	0,03	2,26	2,20
25,12	2,6241	0,06	0,04	2,66	2,58
31,62	3,12	0,08	0,05	3,17	3,07
39,81	3,7507	0,09	0,06	3,81	3,69
50,12	4,5564	0,12	0,07	4,63	4,48
63,1	5,6228	0,16	0,10	5,72	5,52
79,44	7,0366	0,23	0,14	7,18	6,89
100	9,0345	0,31	0,19	9,22	8,84
125,9	11,831	0,30	0,19	12,02	11,64
158,5	15,543	0,36	0,22	15,77	15,32
199,5	20,791	0,47	0,29	21,08	20,50
251,2	28,438	0,58	0,36	28,80	28,08
316,2	39,626	0,81	0,50	40,13	39,13
398,1	56,491	1,17	0,72	57,21	55,77
500	81,98	1,67	1,03	83,01	80,95

C. Rohstoffeigenschaften

Tab. C.1.: Ergebnis der RFA der Rohstoffe Teil 1.

	Kick1	Kick2	K2	K11	CC31	SL-SanKa-L	SL-S90
SiO ₂ in m%	55,93	58,01	55,94	56,34	54,52	55,06	66,74
Al ₂ O ₃ in m%	38,86	37,15	39,47	38,64	40,98	39,05	25,87
TiO ₂ in m%	0,46	0,47	0,41	0,43	0,06	1,52	0,18
Fe ₂ O ₃ in m%	0,76	0,47	0,5	0,63	1,02	1,45	1,45
CaO in m%	0,13	0,09	0,1	0,11	0,08	0,15	0,34
K ₂ O in m%	2,49	3,24	2,34	2,63	2,66	2,25	3,94
MgO in m%	0,25	0,12	0,15	0,18	0,46	0,32	1,43
Na ₂ O in m%	0,07	0,1	0,09	0,12	0,07	0,03	0,02
L.o.i. in m%	11,4	10,6	11,7	11,4	12,3	11,9	8,85

Tab. C.2.: Ergebnis der RFA der Rohstoffe Teil 2.

	BZ	OKA	MEKA
SiO ₂ in m%	61,47	59,94	63,26
Al ₂ O ₃ in m%	37,1	38,66	34,92
TiO ₂ in m%	0,17	0,17	0,16
Fe ₂ O ₃ in m%	0,43	0,44	0,44
CaO in m%	0,21	0,22	0,20
K ₂ O in m%	0,27	0,23	0,27
MgO in m%	0,26	0,26	0,24
Na ₂ O in m%	0,02	0,03	0,01
L.o.i. in m%	12,3	12,7	11,7

Tab. C.3.: Ergebnis diverser Rohstoffeigenschaften Teil 1.

	Kick1	Kick2	K2	K11	CC31	SL-SanKa-L	SL-S90
SSA in m g^{-1}	10,85	6,08	7,28	8,31	12,2	16,37	32,29
Reindichte in g cm^{-3}	2,7	2,63	2,62	2,63	2,63	2,63	2,68
KAK in $\text{mmol}/100\text{g}$	2,2	2,3	0,6	2,6	4,2	3	11,4
			lösliche	Salze			
Ca* in mg/kg	13	7	21	18	0	55	58
K* in mg/kg	82	41	16	52	19	24	327
Mg* in mg/kg	19	8	7	11	2	11	108
Na* in mg/kg	45	22	67	53	22	6	8
Cl* in mg/kg	17	14	16	23	26	15	12
SO ₄ * in mg/kg	74	33	230	84	72	146	158

Tab. C.4.: Ergebnis diverser Rohstoffeigenschaften Teil 2.

	BZ	OKA	MEKA
SSA in m g^{-1}	17,5	18,59	16,15
Reindichte in g cm^{-3}	2,59	2,61	2,57
KAK in $\text{mmol}/100\text{g}$	4,5	6,1	4,5
	lösliche	Salze	
Ca* in mg/kg	70	80	81
K* in mg/kg	42	48	28
Mg* in mg/kg	24	30	18
Na* in mg/kg	11	11	10
Cl* in mg/kg	15	14	12
SO ₄ * in mg/kg	154	164	225